



Universidade Nova de Lisboa
Faculdade de Ciência e Tecnologia
Departamento de Química



Síntese de Sílicas Mesoporosas Contendo Nanopartículas de TiO_2 e Adsorção de Bases Quinoidais

Por:

Ana Sofia dos Santos de Almeida

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientador

Prof. Doutor Jorge Parola (FCT/UNL)

Co-Orientadora

Prof^a. Doutora Isabel Fonseca (FCT/UNL)

Composição do Júri:

Presidente de mesa

Prof^a. Doutora Isabel Fonseca (FCT/UNL)

Orientador

Prof. Doutor Jorge Parola (FCT/UNL)

Arguente

Dr^a. Inês Matos (FCT/UNL)

Monte de Caparica

Abril de 2011

Indicação dos direitos de cópia

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Quero deixar um agradecimento especial aos meus orientadores Professora Doutora Isabel Fonseca e ao Professor Doutor Jorge Parola por toda a ajuda, disponibilidade e simpatia prestados.

Deixo também um muito obrigada aos meus pais e restante família por todo o apoio, carinho e paciência (muita paciência) que sempre tiveram para comigo.

Agradeço, com um carinho especial todo o apoio, incentivo e amizade a todos meus colegas e amigos que me acompanharam durante a realização da minha tese de mestrado. Em particular ao Engenheiro Paulo Duarte, por toda ajuda, compreensão e amizade que me ajudaram a avançar nesta etapa da minha vida. Um obrigada especial às minhas colegas e amigas Ana Cristina Pardal, Ana Sofia César, Ana Filipa Gomes, Ana Rita Ferreira, Rita Valério e Vera Silva por todo o apoio, companhia e amizade.

Agradeço ao grupo de fotoquímica que me ajudou e acompanhou durante parte do meu trabalho no seu laboratório.

Resumo

Neste trabalho foram sintetizadas e caracterizadas várias sílicas mesoporosas, sendo estas usadas na adsorção de corantes.

Foram sintetizados o MCM-41 e o SBA-15, com e sem incorporação de nanopartículas de TiO_2 . A caracterização dos materiais foi realizada por: Difracção de raios X, Isotérmicas de Adsorção de Azoto a 77 K e TEM. A quantidade nanopartículas a incorporar foi otimizada de modo obter uma boa dispersão das mesmas na matriz, sem alteração das suas propriedades. A proporção de incorporação óptima de nanopartículas foi de (5:95) em peso (TiO_2 :TEOS), para ambos os tipos de material, verificando-se a existência de aglomeração de nanopartículas nos materiais com proporção (50:50).

Foram estudadas as transformações estruturais do perclorato de 3',4'-dihidroxiavilíio e do cloreto de 7,8-dihidroxiavilíio, em solução e adsorvidos nos materiais sintetizados variando o pH entre 1 e 5. As transformações foram observadas por reflectância difusa dos sólidos e absorvância das soluções. Verifica-se que, para pH muito ácido, a espécie mais estável em todas as condições estudadas é o catião avilíio (AH^+). Com o aumento do pH, esta espécie dá origem à base quinoidal (A).

Os resultados do estudo de estabilidade térmica, sugerem que houve uma intensificação da cor dos avilíios adsorvidos nas sílicas após 7 dias, a 70°C.

As amostras foram sujeitas a 6h de irradiação, para se estudar a estabilidade da cor à luz, tendo-se verificado fotodegradação total do corante incorporado nos materiais com nanopartículas de TiO_2 .

Palavras-Chave: sílicas mesoporosas; nanopartículas de TiO_2 ; avilíios

Abstract

In this work different mesoporous silicas were synthesized and characterized, for application in adsorption of dyes.

MCM-41 and SBA-15 with and without incorporation of TiO₂ nanoparticles, were synthesized. The material characterization was performed using the following techniques: X-ray diffraction, nitrogen adsorption isotherms at 77 K and TEM. The amount of incorporate nanoparticles has been optimized in order to obtain a good dispersion through the matrix without changing its properties. The optimum ratio of incorporation of nanoparticles was (5:95) by weight (Ti:Si) for both types of material, with a large agglomeration of nanoparticles in materials with a ratio (50:50).

The structural changes of Perchlorate 3',4'-dihydroxiflavylum and Chloride 7,8-dihydroxiflavylum, in solution and adsorbed on the synthesized materials (varying pH between 1 and 5), using the techniques of reflectance of solids and absorbance of the solutions, were studied. For high acidic pH values, the specie most stable in all situations is the flavylum cation (AH⁺). With increasing pH, this species leads to the quinoidal base (A).

The results of thermal stability, suggest that there was an intensification of color from the flavylum adsorbed on silica after 7 days at 70°C.

The samples were subjected to 6h of irradiation, to study the color stability, occurring the full photodegradation of dye incorporated in materials with TiO₂ nanoparticles.

Key-Words: mesoporous silicas; TiO₂ nanoparticles; flavylum

Índice Geral

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
1 Enquadramento Teórico	1
1.1 Sílica.....	1
1.2 MCM-41 e SBA-15.....	2
1.2.1 Síntese de MCM-41 e SBA-15.....	6
1.3 Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	10
1.4 Técnicas de caracterização de sólidos	11
1.4.1 Caracterização textural.....	11
1.5 Adsorção	15
1.6 Flavílios	17
2 Materiais e Métodos	23
2.1 Reagentes	23
2.2 Síntese dos materiais	25
2.2.1 Síntese das nanopartículas de TiO ₂	25
2.2.2 Síntese do MCM-41	26
2.2.3 Síntese do SBA-15	29
2.3 Técnicas de caracterização	32
2.4 Adsorção dos flavílios nas sílicas mesoporosas	33
2.5 Estudo térmico.....	35
2.6 Estudo de estabilidade à luz	36
3 Resultados e Discussão	39
3.1 Caracterização dos materiais.....	39
3.1.1 Difracção de Raios X (DRX)	39
3.1.2 Isotérmicas de adsorção.....	46
3.1.3 Microscopia Electrónica de Transmissão.....	53
3.2 Adsorção dos flavílios	56

3.2.1	Estabilidade a variações de pH.....	56
3.2.2	Estabilidade térmica	68
3.2.3	Estabilidade à luz.....	74
4	Conclusões e Perspectivas Futuras.....	83
5	Bibliografia.....	86
6	Anexos	89

Lista de Abreviaturas e Símbolos

AH ⁺	Catião flavílio
A	Base quinoidal
A ⁻	Base quinoidal ionizada
B	Hemicetal
Cc	<i>cis</i> - chalcona
Ct	<i>trans</i> - chalcona
Abs	Absorvância
ϵ	Coeficiente de absortividade molar
c.d.o.	Comprimento de onda
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda de intensidade máxima de um espectro de absorção
UV-Vis	Espectroscopia de Ultravioleta-Visível
MCM	<i>Mobil Crystalline Material</i>
SBA	<i>Santa Barbara University</i>
DRX	Difracção de Raios X
TEM	Transmission Electron Microscopy

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Representação dos grupos silanol na sílica	1
Figura 1.2 – Representação dos dois processos associados ao mecanismo LCT. Adaptado de ^[8]	3
Figura 1.3 - Estrutura do P123 (com x=20, y=70 e z=20)	4
Figura 1.4 - Diagrama esquemático com os vários passos do processo sol-gel ^[19]	7
Figura 1.5 - Polimerização da sílica ^[19]	8
Figura 1.6 - Formas cristalinas do TiO ₂ , estando a vermelho representados os átomos de oxigénio e a cinzento os átomos de titânio. Adaptado de ^[21]	10
Figura 1.7 - Tipos de isotérmicas de equilíbrio de adsorção ^[2]	11
Figura 1.8 - Tipos de histereses ^[2]	13
Figura 1.9 - Estrutura básica do flavílio	17
Figura 1.10 - Transformações estruturais do 4'-hidroxiflavílio ^[24]	18
Figura 1.11 - Transformações estruturais do perclorato de 3',4'- dihidroxiflavílio	19
Figura 1.12- Transformações estruturais do cloreto de 7,8-dihidroxiflavílio	20
Figura 2.1 - Representação esquemática do perfil de temperaturas de calcinação, a 300°C, das nanopartículas de TiO ₂	25
Figura 2.2 - Representação esquemática do perfil de temperaturas de calcinação, a 400°C, das nanopartículas de TiO ₂	25
Figura 2.3 - Representação esquemática do perfil de temperaturas de calcinação, a 500°C, das nanopartículas de TiO ₂	25
Figura 2.4 - Representação esquemática do procedimento de obtenção do MCM-41.	26
Figura 2.5 - Representação esquemática do perfil de temperaturas de secagem e calcinação do MCM-41.	26
Figura 2.6 - Representação esquemática do procedimento de obtenção do MCM-41 com integração das nanopartículas de TiO ₂	27
Figura 2.7 - Representação esquemática do procedimento de obtenção do SBA-15	29
Figura 2.8 - Representação esquemática do perfil de temperaturas de calcinação do SBA-15.	29
Figura 2.9 - Representação esquemática do procedimento de obtenção do SBA-15 com integração das nanopartículas de TiO ₂	30
Figura 2.10 - ASAP 2010 V1.01B Micromeritics	32
Figura 2.11 - Hitachi 8100	32
Figura 2.12 – Procedimento de adsorção do flavílio (numa solução a pH≈1) na sílica mesoporosa	33

Figura 2.13 - Procedimento de adsorção do flavílio (em soluções de pH entre 2 e 5) na sílica mesoporosa.....	34
Figura 2.14 - Procedimento seguido no estudo térmico.	35
Figura 2.15 - Montagem utilizada na irradiação das amostras.	36
Figura 3.1 – Difractograma do MCM-41.....	39
Figura 3.2 - Difractograma do MCMTi300.	40
Figura 3.3 - Difractograma do MCMTi400.	40
Figura 3.4 - Difractograma do MCMTi500.	40
Figura 3.5 - Difractograma do MCMTi(5:95).....	41
Figura 3.6 - Difractograma do MCMTi(5:95)EtOH.....	41
Figura 3.7 – Difractograma do SBA-15.....	42
Figura 3.8 - Difractograma do SBATi300.	43
Figura 3.9 - Difractograma do SBATi400.	43
Figura 3.10 - Difractograma do SBATi500.	43
Figura 3.11 - Difractograma do SBATi(5:95).....	44
Figura 3.12 - Difractograma do SBATi(5:95)EtOH.....	44
Figura 3.13 – Isotérmica de adsorção de azoto a 77K do MCM-41.....	46
Figura 3.14 – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para MCM com nanopartículas calcinadas a 300°C, 400°C e 500°C.....	46
Figura 3.15 – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K do MCMTi(5:95)EtOH e MCMTi(5:95).....	47
Figura 3.16 – Isotérmica de adsorção de azoto a 77K do SBA-15.	48
Figura 3.17 - Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para SBA com nanopartículas calcinadas a 300°C, 400°C e 500°C.....	49
Figura 3.18 - Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para SBATi(5:95) e SBATi(5:95)EtOH.....	49
Figura 3.19 – Distribuição de tamanho de poros dos materiais do tipo MCM-41.....	51
Figura 3.20 - Distribuição de tamanho de poros dos materiais do tipo SBA-15.....	52
Figura 3.21 - Imagens TEM do MCM-41.....	53
Figura 3.22 - Imagens TEM: a) MCMTi300,b) MCMTi(5:95)EtOH e c) MCMTi(5:95).	53
Figura 3.23 - Imagens TEM do SBA-15.	54
Figura 3.24 - Imagens TEM de: a) e b) SBATi300, c)SBATi400 e d)SBATi500.	55
Figura 3.25 - Imagens TEM: a) SBATi(5:95) e b) SBATi(5:95)EtOH.	55
Figura 3.26 – Variação dos espectros de absorção do perclorato de 3',4'-dihidroxi-flavílio, com o pH de 1 a 5, durante 15 dias.	57

Figura 3.27 - Espectros de absorção do Perclorato de 3',4'-dihidroxiﬂavílio nos materiais sintetizados.....	59
Figura 3.28 – Complexação do grupo catecol do perclorato de 3',4'-dihidroxiﬂavílio com o titânio.....	61
Figura 3.29 - Variação dos espectros de absorção do cloreto de 7,8 -dihidroxiﬂavílio, com o pH de 1 a 5, durante 15 dias.....	62
Figura 3.30 - Espectros de absorção do cloreto de 7,8 - dihidroxiﬂavílio nos materiais sintetizados.....	64
Figura 3.31 – Amostras de perclorato de 3',4'-dihidroxiﬂavílio a $\text{pH} \approx 1$ antes e depois do tratamento térmico.....	68
Figura 3.32 - Amostras de Perclorato de 3',4'-dihidroxiﬂavílio a $\text{pH} \approx 5$ antes e depois do tratamento térmico.....	68
Figura 3.33 - Espectros de absorção das amostras de perclorato de 3',4'-dihidroxiﬂavílio, ao longo do estudo térmico.....	70
Figura 3.34 - Amostras de cloreto de 7,8-dihidroxiﬂavílio a $\text{pH} \approx 1$ antes e depois do tratamento térmico.....	71
Figura 3.35 - Amostras de cloreto de 7,8-dihidroxiﬂavílio a $\text{pH} \approx 5$ antes e depois do tratamento térmico.....	71
Figura 3.36 – Espectros de absorção das amostras de cloreto de 7,8-dihidroxiﬂavílio no decorrer do ensaio térmico.....	73
Figura 3.37 - Amostras de perclorato de 3',4'-dihidroxiﬂavílio ($\text{pH} \approx 2$) antes e depois da irradiação.....	74
Figura 3.38 - Amostras de perclorato de 3',4'-dihidroxiﬂavílio ($\text{pH} \approx 4$) antes e depois da irradiação.....	74
Figura 3.39 – Perclorato de 3',4'-dihidroxiﬂavílio adsorvido na série de materiais sem nanopartículas de TiO_2	75
Figura 3.40 - Perclorato de 3',4'-dihidroxiﬂavílio adsorvido na série de materiais com nanopartículas de TiO_2	77
Figura 3.41 - Amostras de cloreto de 7,8 -dihidroxiﬂavílio ($\text{pH} \approx 2$) antes e depois da irradiação.....	78
Figura 3.42 - Amostras de cloreto de 7,8 -dihidroxiﬂavílio ($\text{pH} \approx 4$) antes e depois da irradiação.....	78
Figura 3.43 - Cloreto de 7,8 - dihidroxiﬂavílio adsorvido na série de materiais sem nanopartículas de TiO_2	79
Figura 3.44 - Cloreto de 7,8 - dihidroxiﬂavílio adsorvido na série de materiais com nanopartículas de TiO_2	80

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Principais diferenças entre o MCM-41 e o SBA-15.....	5
Tabela 2.1 - Reagentes	23
Tabela 2.2 - Flavílios utilizados.....	24
Tabela 2.3 – Códigos dos MCM-41 sintetizados	28
Tabela 2.4 – Códigos dos SBA-15 sintetizados	31
Tabela 3.1 - Características dos materiais do tipo MCM-41	47
Tabela 3.2 - Características dos materiais do tipo SBA-15	50
Tabela 3.3 – Comprimentos de onda correspondentes ao máximo de absorvância do perclorato de 3',4'-dihidroxiflavílio.	59
Tabela 3.4 - Quantidade de perclorato de 3',4'- dihidroxiflavílio por grama de adsorvente.	60
Tabela 3.5 - Comprimentos de onda correspondentes ao máximo de absorvância do cloreto de 7,8-dihidroxiflavílio.....	65
Tabela 3.6 - Quantidade de cloreto de 7,8- dihidroxiflavílio por grama de adsorvente.	65
Tabela 3.7 - Amostras dos dois corantes adsorvidos nos diferentes materiais.....	67

1 Enquadramento Teórico

1.1 Sílica

Do ponto de vista estrutural, a sílica é formada por unidades tetraédricas de SiO₄ podendo esta ser cristalina ou amorfa. Como a forma cristalina apresenta uma pequena área superficial, é a sua forma amorfa a utilizada como adsorvente ^[1].

A estrutura da sílica mesoporosa é constituída por uma rede complexa de poros (semelhante a uma esponja) o que lhe confere uma área superficial na ordem dos 100 a 600m².g⁻¹ ^[1].

Essa estrutura é composta por grupos siloxanos (Si – O – Si) no seu interior, com água fisicamente adsorvida e grupos silanol (Si – OH) à superfície, sendo estes os responsáveis pela reactividade da sílica. Na Figura 1.1 representa-se a estrutura da sílica onde se evidencia a distribuição irregular dos grupos silanol em três situações distintas: isolados, forma geminal ou forma vicinal, sendo que neste último caso, os grupos silanol estão posicionados à superfície de modo a poder estabelecer ligações de hidrogénio entre si ou com moléculas de água ^[1].

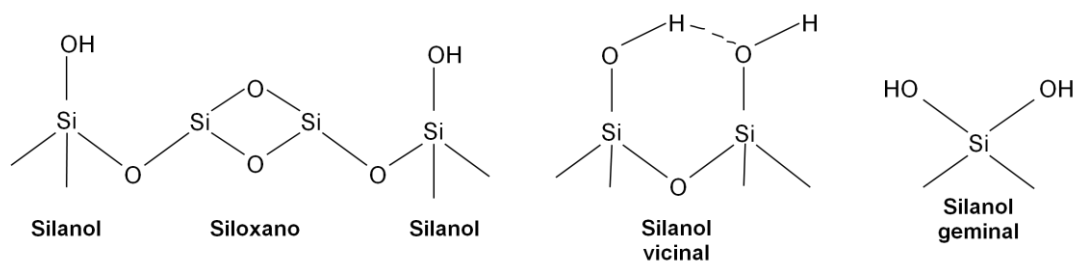


Figura 1.1 - Representação dos grupos silanol na sílica

Estes materiais possuem diâmetros médios de poros que variam desde os microporos (dp < 2 nm) até aos macroporos (dp > 200 nm) ^[2]. O diâmetro médio de poros indica que há uma distribuição do tamanho de poros de uma dada dimensão. Para garantir que não existem restrições à mobilidade das moléculas em estudo, dentro da estrutura porosa das sílicas, é necessária a escolha cuidadosa do método de síntese destes materiais, para se obter uma distribuição adequada de tamanho de poros.

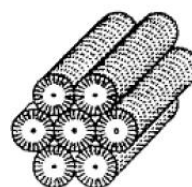
1.2 MCM-41 e SBA-15

Descoberto em 1992 por cientistas da *Mobil Oil Research and Development Corporation*^[3,4], a sílica mesoporosa **MCM-41** é a principal representante de uma família de materiais mesoporosos denominada M41S. Desta família fazem parte materiais com elevada área superficial e poros com arranjo regular de diâmetro definido. Estas características tornam estes materiais muito atractivos para o seu uso como adsorventes e catalisadores heterogêneos.

Os materiais da família M41S são caracterizados através da forma de organização dos poros, em:

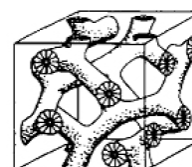
- **MCM-41**: Arranjo hexagonal dos mesoporos;

Sistema de poros unidimensional.

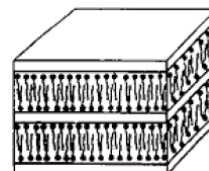


- **MCM-48**: Arranjo cúbico dos mesoporos;

Sistema de poros tridimensional.



- **MCM-50**: Arranjo lamelar formado por camadas de sílica alternadas com camadas duplas de surfactante.



Devido à sua possível aplicabilidade a nível industrial, bem como ao seu interesse científico no sentido do desenvolvimento de novas estratégias de síntese e métodos de caracterização, o **MCM-41** é o material mais importante da família M41S.

O **MCM-41** caracteriza-se por apresentar uma área superficial acima dos 700 m².g⁻¹, podendo ser superior a 1500 m².g⁻¹ ^[5] e elevado volume poroso, dependendo do surfactante utilizado na síntese. A estrutura porosa deste material, resulta da formação de micelas, em solução, de um surfactante catiónico (geralmente o CTAB), na presença de uma fonte de sílica, em condições básicas. Assim, obtém-se um sistema poroso constituído por canais, de tamanho e forma bem definidos, com arranjo estrutural do tipo hexagonal, com mesoporos unidimensionais de diâmetros de poros que variam entre os 2 e 10 nm ^[4].

Existem vários modelos que permitem explicar a formação destas mesoestruturas. Todos eles sugerem que o surfactante é o molde que dá origem à estrutura porosa final ^[6]. Os surfactantes são compostos constituídos por uma cabeça polar (hidrofílica) e uma longa cadeia apolar (hidrofóbica) que em solução, formam agregados e auto organizam-se de modo a que as caudas minimizem o contacto com o meio aquoso, formando micelas. A forma destas micelas depende de vários factores, tais como o pH, a concentração do surfactante, a temperatura, entre outros.

Alguns investigadores da *Mobil*, propuseram um mecanismo para a formação destes materiais, conhecido como mecanismo de direccionamento por cristal líquido (*Liquid Crystal Templating, LCT*) ^[7]. Este mecanismo divide-se em dois processos principais: no primeiro, a fase liquido-cristalina está intacta antes da adição da fonte de sílica. No segundo, as espécies de sílica vão contribuindo para o ordenamento das micelas de surfactante.

Na Figura 1.2 encontra-se esquematizado o mecanismo descrito.

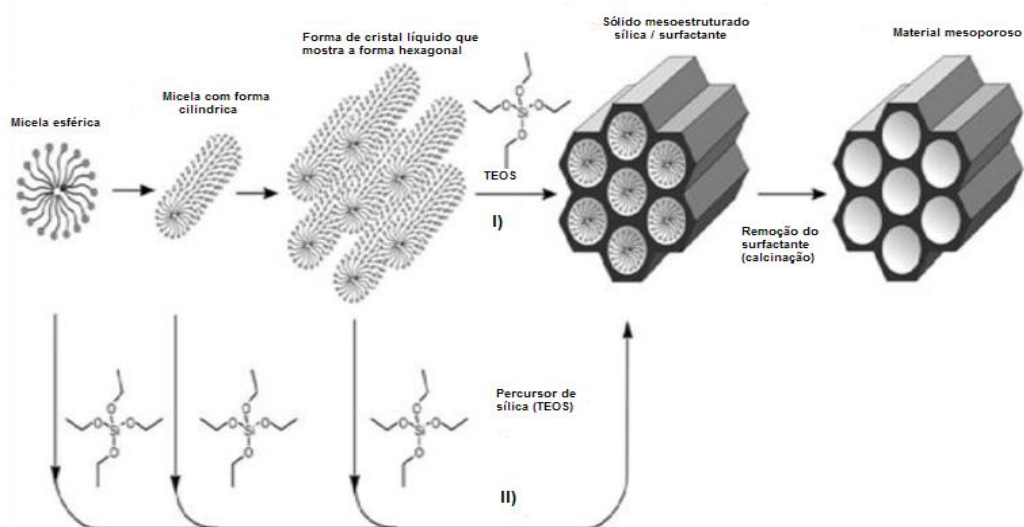


Figura 1.2 – Representação dos dois processos associados ao mecanismo LCT. Adaptado de ^[8]

No processo I) observa-se o agrupamento das micelas num arranjo hexagonal. Neste caso, o surfactante está em concentrações tão elevadas que, em condições óptimas de pH e temperatura, a fase líquido-cristalina forma-se sem a necessidade da presença do precursor (TEOS) ^[8]. Deste modo, quando se adiciona a fonte de sílica (TEOS) esta polimeriza na superfície dos agregados de surfactante, formando as paredes do material. A última etapa de síntese é a calcinação. Nesta etapa, o surfactante é removido dos poros do material por aquecimento em ar ou oxigénio, tendo como objectivo a decomposição do surfactante.

No processo II), o silicato (TEOS) vai interagindo com as micelas de surfactante, conduzindo à formação de micelas com forma cilíndrica e posteriormente à formação do sólido hexagonal. Este segundo processo é chamado mecanismo cooperativo.

Desde a descoberta desta família de materiais, têm surgido ao longo dos anos vários mecanismos de formação do material.

Há, no entanto, características transversais a todos eles, como o facto de a organização das moléculas de surfactante em agregados desempenhar um papel importante no mecanismo de formação dos materiais, determinando a sua estrutura e porosidade ^[9]. O tamanho de poros pode ser alterado conforme o tamanho da cadeia alquil do surfactante utilizado na síntese do material, correspondendo a uma maior cadeia um maior diâmetro de poro. Assim, as características estruturais destes materiais estão directamente relacionadas com: a natureza do surfactante, pH, presença de electrólitos, temperatura, solventes e o tempo de reacção ^[10].

De referir que o aumento da temperatura de calcinação pode levar à obtenção de materiais com menor área específica e menor volume de poros, bem como a uma redução de grupos silanol à superfície. A redução destes grupos é prejudicial se se pretender fazer uma funcionalização do material pós-síntese ^[11].

Em 1998, *Zhao et al.*, introduziu o uso de *Micelle-Templated Silicas (MTS)* hexagonais, com elevada área específica (700 – 900 m².g⁻¹), tamanho de poros entre 5 a 30 nm e paredes com maior espessura (3,5 a 5,3 nm) denominadas de **SBA-15** ^[12,13].

Nestes materiais, o agente de estrutura (surfactante) é um copolímero tribloco, o Plurónico P123 ((EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀) que vai interagir com a sílica, em condições ácidas, para gerar a mesoestrutura final. A síntese do material é realizada numa gama de temperaturas entre 35°C a 100°C, conferindo-lhe estabilidade térmica e hidrotérmica. Neste caso, o tamanho de poros e a espessura da parede de sílica podem ser ajustadas variando a temperatura (de 35°C a 140°C) e o tempo de reacção (11 a 72h) ^[14].

Este copolímero tribloco (surfactante usado na síntese de **SBA-15**), é constituído por um bloco central, hidrofóbico, de polioxipropileno (PPO) e dois blocos laterais de polioxietileno (PEO), hidrofílicos ^[15].

Na Figura 1.3 está representada a estrutura do P123.

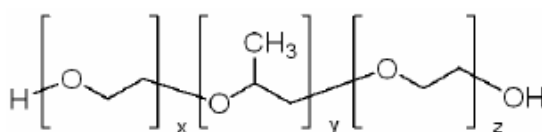


Figura 1.3 - Estrutura do P123 (com x=20, y=70 e z=20)

Consoante o surfactante usado, a mesoestrutura de sílica obtida pode ter várias formas: lamelar, quando possui quatro unidades EO; hexagonal, para blocos com 17 a 37 unidades de EO e cúbica para PEO com 132 unidades de EO ^[16].

O **SBA-15** é provavelmente a sílica mesoporosa mais comum que usa como *template* um surfactante não-iónico ^[12]. Este material é uma alternativa ao **MCM-41**, uma vez que as paredes do **MCM-41** não apresentam uma espessura superior a 1 nm ^[17]. Devido a ter paredes mais espessas, o **SBA-15** possui uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica ^[18].

As principais diferenças entre o **MCM-41** e o **SBA-15** apresentam-se na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Principais diferenças entre o MCM-41 e o SBA-15.

	MCM-41	SBA-15
Tipo de surfactante	Catiónico	Não iónico
Tamanho de poros	2 – 10 nm	5 – 30 nm
Espessura da parede de poros	1 nm	3,5 – 5,3 nm
Estabilidade	Térmica	Térmica e hidrotérmica

Devido à elevada área específica e ao arranjo de poros ordenado, estes materiais são adequados para a introdução de espécies activas, como por exemplo metais ^[15].

Deste modo, as características destas sílicas podem ser modificadas através da incorporação de metais na matriz, tais como o alumínio, titânio, entre outros ^[18]. Recentemente, tem havido um interesse crescente na introdução de metais com elevado potencial de oxidação-redução (como, por exemplo: Ti, Fe, Ni, etc) ^[10].

1.2.1 Síntese de MCM-41 e SBA-15

Existem vários métodos de síntese para estes materiais. O método apresentado de um modo mais detalhado é o **método sol-gel**, uma vez que foi o método utilizado na síntese dos materiais deste trabalho.

O método sol-gel é um processo homogêneo que resulta da transformação contínua de uma solução, num sólido precursor hidratado. Este processo envolve primeiro a formação de um sol seguida da formação de um gel. No caso da preparação de sílica-gel o precursor usado é o alcóxido tetraetilortossilicato (TEOS).

Este processo é bastante versátil, na medida em que permite controlar e manipular parâmetros importantes na síntese destes materiais, tais como as propriedades estruturais ^[19]. As principais vantagens deste método são:

- Obtenção de produtos com elevado grau de pureza;
- Possibilidade de variar as características físicas do material, tais como o volume poroso e a distribuição de tamanho de poros;
- Permite obter materiais num só passo, a baixas temperaturas e com diferentes formas físicas;
- Possibilidade de variar a composição homogênea ao nível molecular.

O método sol-gel divide-se em quatro etapas, partindo do precursor até à obtenção do produto final ^[19]:

- Formação do gel;
- Envelhecimento do gel;
- Remoção do solvente;
- Tratamento térmico.

Na Figura 1.4 representam-se as várias etapas de preparação de catalisadores ou suportes, pelo método sol-gel.

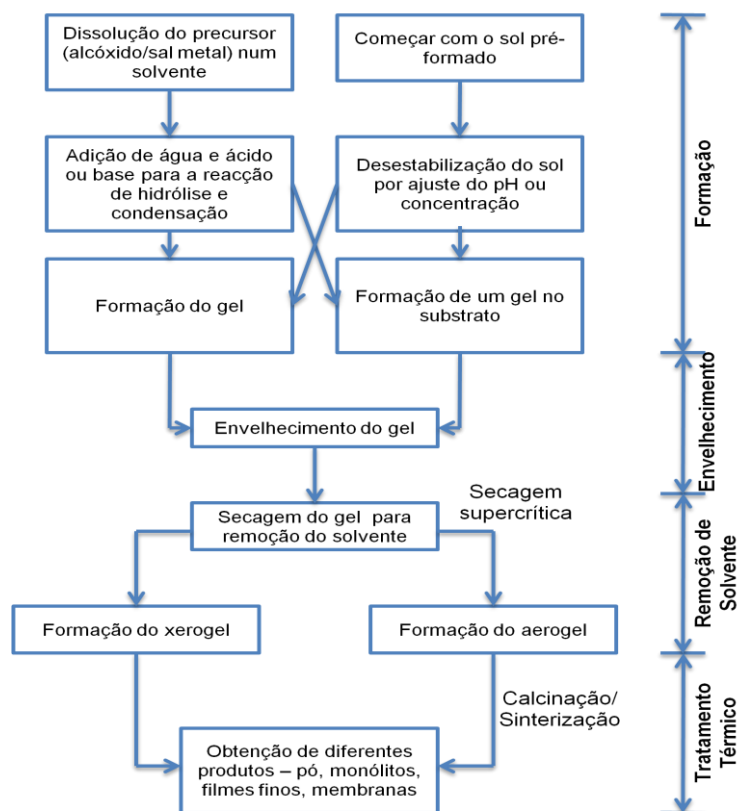


Figura 1.4 - Diagrama esquemático com os vários passos do processo sol-gel ^[19]

Em seguida vão ser apresentadas, de uma forma mais detalhada as principais etapas deste método.

- Formação do gel

Como precursores podem ser usados sais ou alcóxidos de metais dissolvidos num solvente adequado ou uma suspensão coloidal estável de sais pré-formados. Normalmente usam-se alcóxidos de metais.

O processo que ocorre durante a síntese sol-gel, pode ser descrito pelo conjunto das reacções, sendo estas catalisadas por um ácido ou uma base:

- $M-O-R + H_2O \longrightarrow -M-OH + ROH$ (Hidrólise)
- $-M-OH + XO-M \longrightarrow -M-O-M + XOH$ (Condensação)

com: X= H ou R (grupo alquilo)

M = Metal ou Si

Apesar da descrição simplificada, percebe-se que a rede tridimensional do gel se deve à condensação das espécies parcialmente hidrolisadas. Forma-se um polímero metaestável muito reticulado.

No caso da síntese de sílica-gel, pelo método sol-gel, usando como precursor o tetraetilortossilicato (TEOS, fórmula química Si(OC₂H₅)₄), este vai reagir facilmente na presença da água, formando-se grupos silanol.

As reacções ocorrem em três passos:

- Hidrólise do alcóxido: $\equiv\text{Si} - \text{OR} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \equiv\text{Si} - \text{OH} + \text{ROH}$
- Condensação silanol-silanol: $\equiv\text{Si} - \text{OH} + \text{HO} - \text{Si} \longrightarrow \equiv\text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv + \text{H}_2\text{O}$
- Condensação silanol-éster: $\equiv\text{Si} - \text{OH} + \text{RO} - \text{Si} \longrightarrow \equiv\text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv + \text{ROH}$

com: R = H ou grupo alquilo

Variando o pH da solução, as velocidades relativas de hidrólise e de condensação vão ser alteradas, modificando as propriedades e características do sólido final.

A polimerização da sílica pode ser descrita em vários passos:

- 1) Polimerização dos monómeros a polímeros;
- 2) Condensação dos monómeros a cristais primários;
- 3) Crescimento ou aglomeração dos cristais em partículas;
- 4) Ligação das partículas em cadeias e em redes tridimensionais.

Como está patente na Figura 1.5, as redes das cadeias estendem-se no meio líquido tornando a rede mais espessa, formando-se o gel.

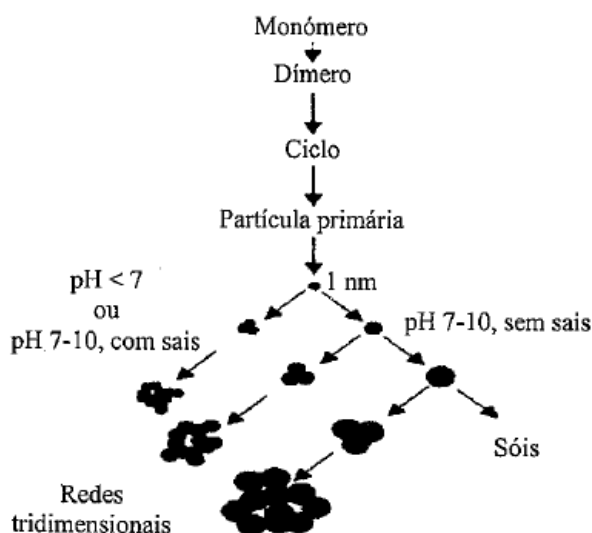


Figura 1.5 - Polimerização da sílica ^[19]

Entende-se como *tempo de gelificação* o tempo que demora a solução a aumentar a sua viscosidade correspondendo à transição de um fluido viscoso para um gel “elástico”. O ponto em que se dá a formação do gel chama-se *ponto de gelificação*.

- Envelhecimento

Esta etapa insere-se entre a formação do gel e a remoção do solvente. Enquanto existe solvente nos poros, o gel não é estático e por isso sofre transformações, sendo que factores como a temperatura, o pH do solvente aprisionado nos poros e o tempo de envelhecimento são os que mais afectam esta etapa.

- Secagem

Neste passo pretende-se eliminar o solvente que se encontra nos poros do sólido. No entanto, antes da secagem, o sólido formado tem que ser separado da solução-mãe por decantação, filtração ou centrifugação. Os sólidos são também submetidos a um processo de lavagem para remover eventuais vestígios da solução-mãe e impurezas.

A secagem, embora seja uma operação de rotina no caso de sólidos cristalinos, pode-se tornar crítica no caso de sólidos com poros de pequenas dimensões. O líquido dentro do gel deve ser removido de modo a evitar a formação da interface líquido – vapor, em sólidos com poros pequenos, a elevada pressão capilar associada a essa interface pode originar o colapso da estrutura porosa.

- Calcinação

A calcinação tem influência directa nas propriedades texturais dos materiais obtidos, tais como: área específica, volume poroso e distribuição de tamanho de poros. Esta é realizada em atmosfera de ar ou azoto, a elevadas temperaturas para dar porosidade e resistência mecânica ao material.

Durante esta etapa, podem ocorrer diversas transformações, tais como reacções químicas de decomposição térmica dos precursores, com a libertação de produtos voláteis. Deste modo, confere-se ao material porosidade ou alteração da estrutura cristalina, como por exemplo a passagem de estruturas cristalinas a amorfas ou estabilização da estrutura cristalina.

1.3 Dióxido de Titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio é um dos semicondutores mais importantes, sendo usado em fotocatalise, células solares ou outras aplicações ao nível da nanotecnologia ^[20].

Do ponto de vista estrutural, o dióxido de titânio pode existir em várias formas cristalinas, sendo as mais conhecidas a anatase, rutilo e brookita. No entanto, apenas as duas primeiras são usadas em estudos de investigação ^[21].

O interesse no TiO_2 tem vindo a aumentar nos últimos anos, devido a grandes desenvolvimentos que lhe estão associados, podendo ser destacado o sucesso da célula solar de Grätzel que usa como semicondutor activo o TiO_2 , optimizando e melhorando a sua eficiência na produção de energia eléctrica.

As estruturas rutilo e anatase diferem pela distorção nos octaedros formados pelos átomos de oxigénio ^[21]. Na Figura 1.6 pode observar-se as simetrias octaédricas distorcidas, características da fase rutilo e anatase.

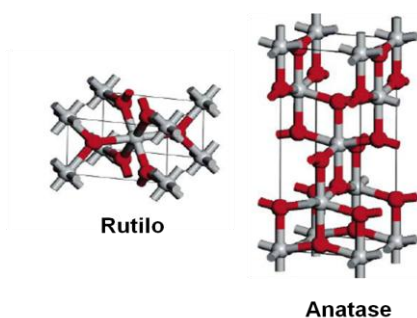


Figura 1.6 - Formas cristalinas do TiO_2 , estando a vermelho representados os átomos de oxigénio e a cinzento os átomos de titânio. Adaptado de ^[21]

Devido à área específica elevada das sílicas mesoporosas, a integração de nanopartículas de TiO_2 nas matrizes de sílica permite a preparação de vários materiais promissores. A substituição do silício, presente nas paredes, por iões metálicos como por exemplo o titânio, permitiu a introdução de centros activos com propriedades ácidas ou com propriedades redox ^[22].

1.4 Técnicas de caracterização de sólidos

As técnicas de caracterização usadas têm como objectivo determinar as características texturais dos materiais. A caracterização textural tem um papel preponderante na compreensão do comportamento do catalisador. Esta requer a determinação de parâmetros como: área específica (S), volume específico de poros (Vp), porosidade e distribuição de tamanho de poros.

1.4.1 Caracterização textural

1.4.1.1 Isotérmicas de adsorção

Uma isotérmica de adsorção representa a relação entre a pressão parcial de adsorvato (aquele que está a ser adsorvido no processo) e a quantidade adsorvida, a temperatura constante.

A determinação experimental das isotérmicas de adsorção, pode ser feita recorrendo a, métodos dinâmicos ou estatísticos. Em ambos os casos procede-se à degasificação do sólido por aquecimento com evacuação ^[19].

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção podem ser classificadas em seis tipos, estando associado um determinado mecanismo de adsorção a cada tipo de isotérmica. Através da observação das isotérmicas experimentais é possível concluir acerca da textura porosa do material. Na Figura 1.7 estão representados os seis tipos de isotérmicas.

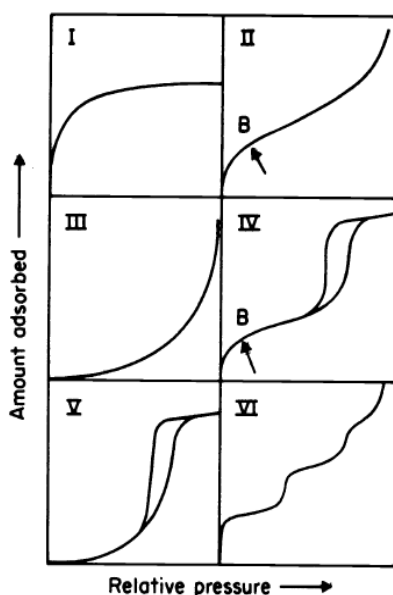


Figura 1.7 - Tipos de isotérmicas de equilíbrio de adsorção ^[2].

Em isotérmicas do **tipo I** verifica-se a existência de um patamar que começa a pressões relativas baixas, esta isotérmica é característica de sólidos microporosos (sem outro tipo de poros). O patamar está associado ao enchimento completo dos poros sendo por isso a sua altura proporcional ao volume de microporos. Esta isotérmica representa a adsorção química.

As isotérmicas do **tipo II e III** são características da adsorção em multicamadas. Estas podem ocorrer em sólidos não porosos (adsorção na superfície geométrica das partículas do material), em sólidos macroporosos ou ainda em sólidos mesoporosos que possuam uma geometria tal que a condensação só ocorre à pressão de saturação.

Isotérmicas do **tipo IV e V** são caracterizadas pela existência de um patamar bem definido, a pressões relativas altas, o que indica a ocorrência de condensação capilar. O patamar corresponde ao enchimento de todos os poros com o adsorvido líquido. Estas isotérmicas são características de sólidos mesoporosos com uma geometria que permite a ocorrência de condensação capilar a pressões relativas inferiores à unidade (por exemplo: poros cilíndricos). Deste modo, pode-se recorrer à Regra de Gurvitsch para determinar o volume de poros:

$$V_p = n_{sat}^a \times V_M^L$$

Equação 1

Com: V_p = Volume total de poros (cm³/g);

n_{sat}^a = Quantidade máxima adsorvida (mol/g);

V_M^L = Volume molar do adsorvido no estado líquido (cm³/mol).

Por sua vez, a isotérmica de adsorção do **tipo VI** ocorre em superfícies uniformes não porosas, a adsorção ocorre de camada em camada (tipo degrau).

Como pode ser observado na Figura 1.7, em isotérmicas do **tipo IV e V** verifica-se um efeito de histereses, que está associado às diferentes pressões de saturação durante a condensação do vapor e evaporação do líquido nos poros.

Segundo a *IUPAC*, podem ser identificados quatro tipos de histereses, estando cada tipo associado a uma dada geometria de poros [2].

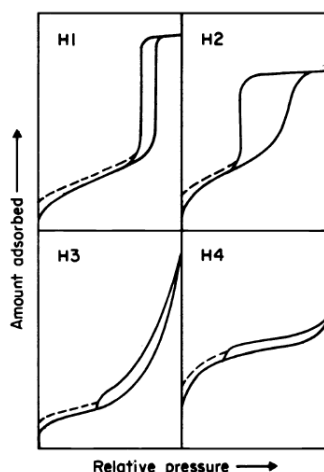


Figura 1.8 - Tipos de histereses [2]

No caso da **Histereses tipo H1**, verifica-se a existência de dois ramos da isotérmica quase paralelos. Este tipo de histereses é característica de materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme, dispostas de forma regular. O modelo geométrico conveniente para os mesoporos é o de cilindros abertos em ambas as extremidades. De salientar que, os ramos da isotérmica são tanto mais verticais quanto mais estreita for a distribuição de tamanho dos mesoporos.

Em **Histereses tipo H2**, o ramo correspondente à dessorção aparece praticamente vertical. Este tipo está associado aos mecanismos de condensação e evaporação em poros do tipo tinteiro, com um gargalo estreito e corpo largo.

Para **Histereses tipo H3**, tem-se os dois ramos da isotérmica a tender assintoticamente para a vertical $p/p_0=1$. Este tipo de histereses ocorre no caso da existência de agregados não rígidos de partículas em forma de placa originando poros em fenda.

Por último, na **Histereses tipo H4**, os dois ramos da isotérmica apresentam-se quase horizontais e paralelos para uma extensa gama de valores da abcissa. Este está associado a poros estreitos em fenda, o carácter tipo I da isotérmica é indicativo da presença de microporos. [19]

1.4.1.2 Difracção de Raios X

Este método permite determinar as estruturas cristalinas constituintes dos materiais em estudo.

A difracção de raios X (método dos pó) faz incidir uma radiação monocromática (um único comprimento de onda, λ) sobre uma amostra constituída por um grande número de cristalites cuja orientação é estatisticamente aleatória ^[19].

Quando os raios X atingem a estrutura cristalina, parte do feixe incidente não é difractado. A parte difractada só existe em direcções bem definidas que são os ângulos 2θ do feixe incidente. Este ângulo depende do comprimento de onda dos raios X e da separação entre planos. Esta relação é dada pela *Lei de Bragg*.

$$n\lambda = 2 \times d \times \sin \theta$$

Equação 2

Onde:

$n = 1, 2, 3, \dots$;

λ = comprimento de onda da radiação;

d = distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de *Miller*) da estrutura cristalina;

θ = ângulo entre os raios X incidentes e os planos atômicos no cristal (ângulo de *Bragg*).

Os planos de difracção, bem como, as respectivas distâncias interplanares e densidades de átomos ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas para cada substância cristalina, funcionando como a sua “impressão digital”.

1.4.1.3 Microscopia Electrónica de Transmissão

A Microscopia Electrónica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) apresenta-se como uma técnica de particular importância na caracterização de materiais devido ao seu alto poder de resolução. As observações por TEM permitem obter informações sobre a estrutura interna do material a pequenas escalas, desde os microns até alguns angstroms ^[23]. Nestes microscópios electrónicos, um feixe de electrões é transmitido através de uma amostra ultrafina do material interagindo com a mesma. Desta interacção dos electrões transmitidos através da amostra, obtém-se uma imagem com elevada resolução.

1.5 Adsorção

O processo de adsorção consiste numa separação em que um sólido poroso, denominado adsorvente é usado para adsorver um soluto, que pode ser líquido ou gás.

Dependendo do tipo de forças envolvidas, podem-se distinguir dois tipos de adsorção:

- Adsorção física (ou fisissorção): tipo de adsorção na qual não estão envolvidas forças específicas (forças de Van der Waals), não havendo alteração química das moléculas adsorvidas [19];

- Adsorção química (ou quimissorção): neste caso a substância adsorvida reage com a superfície do adsorvente havendo formação de ligações químicas, normalmente de natureza covalente.

Quando ocorre este tipo de adsorção, podem ser adsorvidas camadas sobrepostas de moléculas, sendo que à medida que aumenta o número de camadas adsorvidas a força de adsorção vai diminuindo [19].

No caso da fisissorção, podem ser adsorvidas várias camadas de moléculas sobrepostas. Conforme são adsorvidas mais camadas, a força da adsorção vai diminuindo.

Na quimissorção, ocorre a formação de uma única camada molecular adsorvida (adsorção em monocamada).

Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia UV-Vis envolve a absorção de luz UV-Vis por parte de uma molécula, promovendo a passagem do electrão do estado fundamental para o estado excitado.

A Lei de *Lambert-Beer* é o método utilizado para determinar a concentração de substâncias que se encontram em solução e que absorvem a radiação. Esta relaciona a absorvância (Abs) de uma solução com a sua concentração (c), sendo o aumento da absorvância proporcional ao aumento da sua concentração.

A lei de *Lambert-Beer* é descrita pela seguinte equação:

$$Abs = \varepsilon \times b \times c$$

Equação 3

Com: Abs = absorvância;

ε = coeficiente de extinção molar (M⁻¹.cm⁻¹);

b = percurso óptico (=1 cm);

c = concentração (M).

No âmbito desta Tese, recorre-se aos espectros de absorvância, bem como à Lei de Lambert – Beer, para determinar a quantidade de corante adsorvido no material mesoporoso.

Espectroscopia de Reflectância Difusa

Quando se está na presença de um sólido opaco, a radiação incidente pode ser totalmente dipersa e/ou absorvida, sendo que não há qualquer radiação transmitida através da amostra.

Ao ser estudada a luz reflectida pelo material que sofreu a irradiação com um feixe luminoso, é necessário distinguir entre a luz que é reflectida com um ângulo igual ao da radiação incidente ou seja, de forma especular, da luz reflectida de forma difusa, ou seja a que penetrou significativamente no material. Deste modo, a reflexão especular está associada à luz que não penetrou significativamente no material e por isso não revela informação espectroscópica relevante ^[1].

A função *Kubelka-Munk* relaciona os espectros de reflectância com a concentração de cada molécula presente na amostra. Esta função transforma o espectro de reflectância difusa num espectro semelhante ao espectro de absorvância.

1.6 Flavílios

O termo antocianina deriva da junção das palavras gregas *anthos* (flor) e *kyanos* (azul) e o seu surgimento remonta a 1835 por *Ludwig Marquart* para designar substâncias azuis extraídas de algumas flores. As antocianinas constituem os pigmentos vermelhos, azuis e roxos presentes nos mais variados frutos e flores na natureza. Desde a sua descoberta abriu-se um novo mundo na investigação dos corantes, dando origem à atribuição de prémios *Nobel* a cientistas, como é o caso de *Willstätter* pela sua investigação sobre pigmentos de plantas, nomeadamente a clorofila ^[24].

Os flavílios sintéticos são os análogos sintéticos das antocianinas e à semelhança das mesmas, apresentam uma estrutura base, o 2-fenil-1-benzopirílio, denominado flavílio (Figura 1.9) e por isso espera-se que impacto destes corantes no ambiente seja menor quando comparado com outros corantes sintéticos ^[25]. A menor toxicidade associada ao flavílio torna-o numa hipótese segura para o uso como corante, no entanto, este tem como grande desvantagem o facto de ser bastante instável a não ser que permaneça em meio muito ácido ^[26].

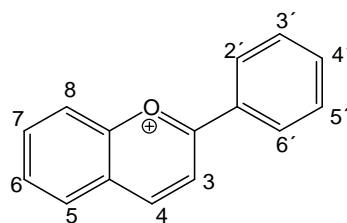


Figura 1.9 - Estrutura básica do flavílio

Os flavílios são corantes catiónicos que, dependendo dos substituintes, podem exibir várias cores, tendo por isso um uso potencial em coloração ^[25].

Quando em solução, os sais flavílio sofrem uma série de equilíbrios e transformações estruturais que são devidos à alteração de vários factores, nomeadamente a variação de pH. Já nos anos 80, *McClelland* e *Gedge* estudaram as transformações sofridas por estas moléculas, em meio ácido e neutro, determinando as respectivas constantes cinéticas e termodinâmicas.

Na Figura 1.10, encontram-se esquematizadas as transformações estruturais apresentadas, em meio aquoso, pelo flavílio 4'-hidroxiflavílio (flavílio com um grupo hidroxilo na posição 4').

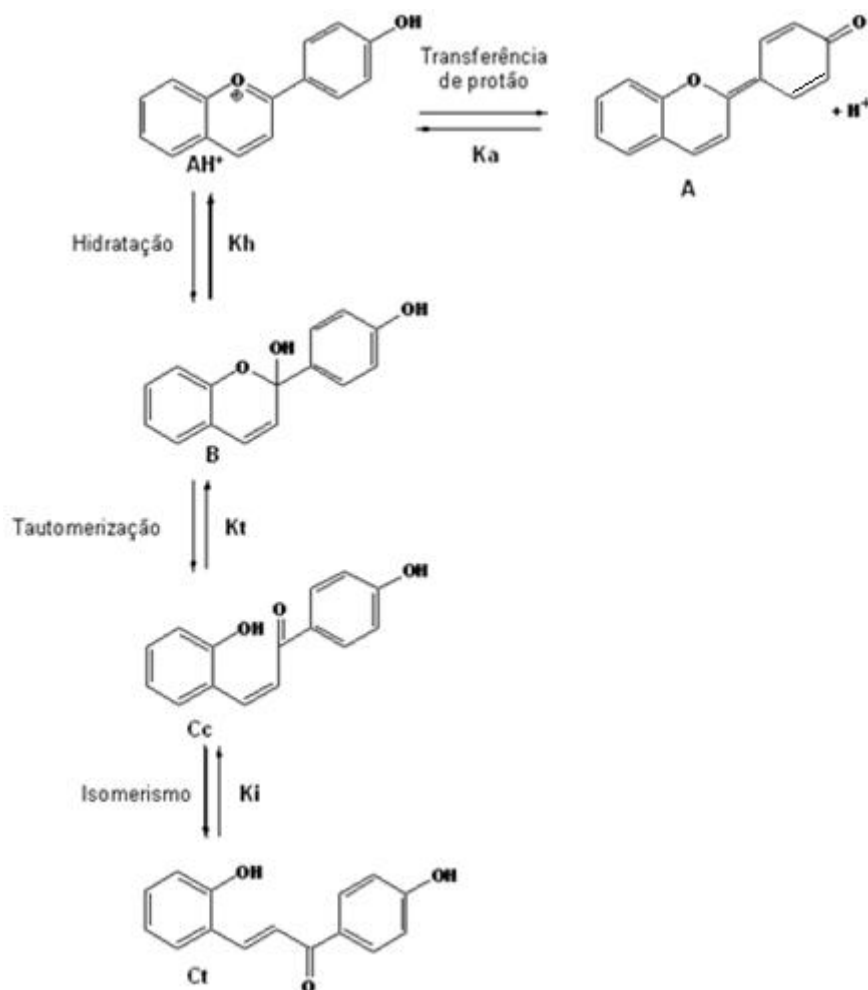


Figura 1.10 - Transformações estruturais do 4'-hidroxiflavílio ^[24]

Em meio muito ácido, a forma mais estável é o catião flavílio (AH^+). À medida que o pH aumenta ocorrem em simultâneo dois processos, por um lado dá-se uma desprotonação do catião AH^+ que conduz à formação da base quinoidal (A), por outro ocorre a hidratação de AH^+ que leva à formação do hemicetal (B). A transferência do próton dá-se mais rapidamente que a hidratação de AH^+ . Deste modo, quando aumenta o pH, o catião flavílio deixa de ser a forma mais estável dando origem à base quinoidal e ao hemicetal que é produto da hidratação do flavílio que ainda se encontra em solução por não ter sido desprotonado. Este, por sua vez, está em equilíbrio rápido com a *cis*-chalcona (Cc), obtida por tautomerização, que pode também sofrer uma isomerização e dar origem à *trans*-chalcona (Ct).

No esquema da Figura 1.11 estão representadas as transformações estruturais sofridas por um dos flavílios usados neste trabalho, o perclorato de 3',4'-dihidroxiflavílio. Estas transformações são semelhantes às apresentadas para o 4'-hidroxiflavílio.

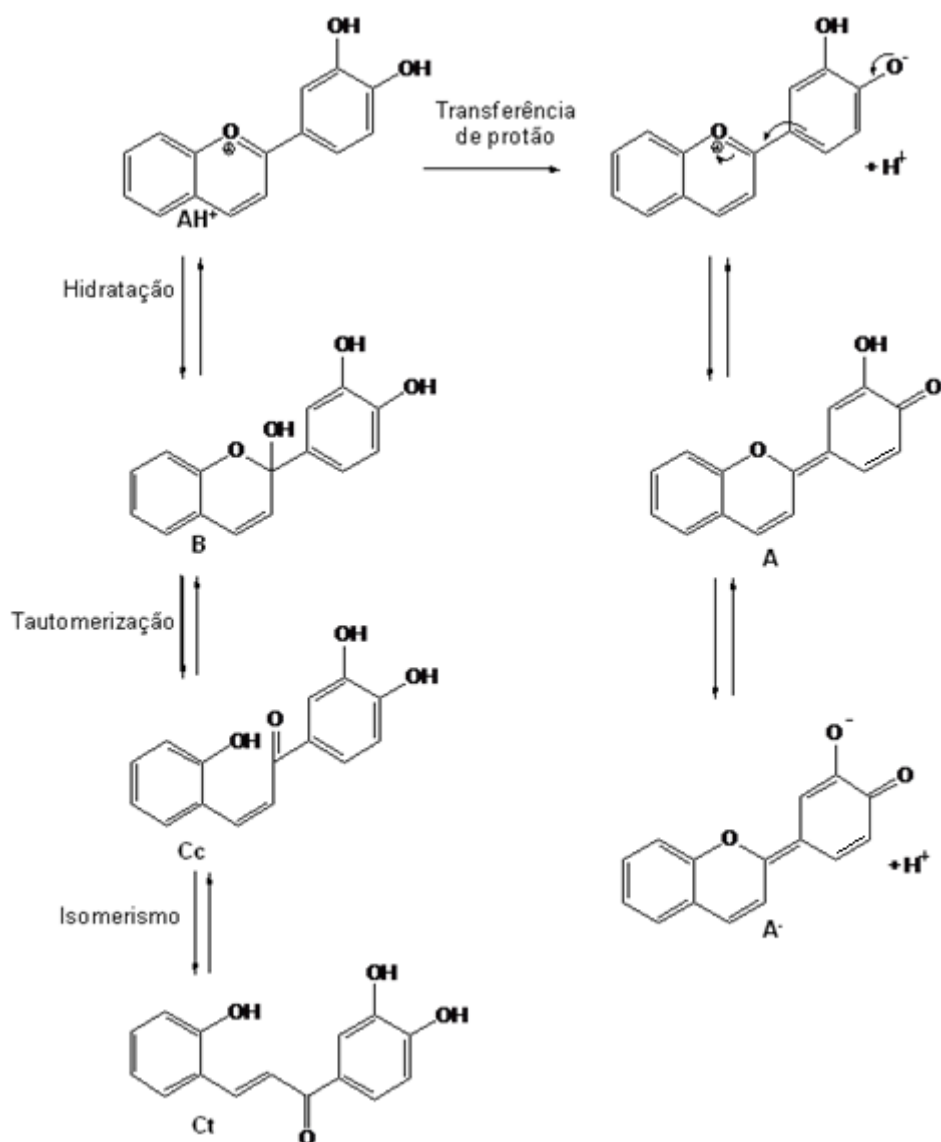


Figura 1.11 - Transformações estruturais do perclorato de 3',4'- dihidroxi-flavílio.

Tal como o observado para o 4'-hidroxi-flavílio, também para o perclorato de 3',4'-dihidroxi-flavílio, à medida que o pH aumenta ocorre simultaneamente a desprotonação, obtendo-se a base quinoidal e a hidratação do catião flavílio (originando o hemicetal). O hemicetal pode sofrer uma tautomerização dando origem à *cis*-chalcona sendo possível a isomerização para *trans*-chalcona.

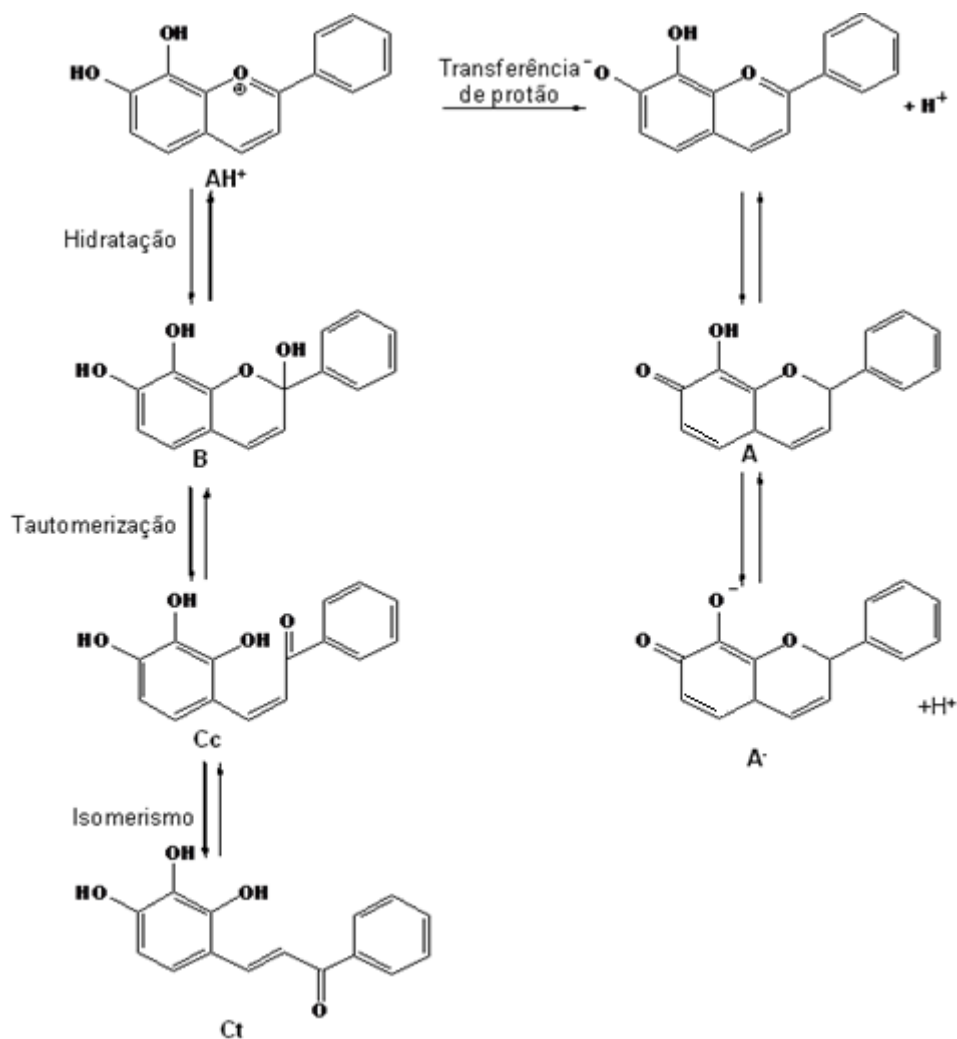


Figura 1.12- Transformações estruturais do cloreto de 7,8-dihidroxi-flavílio

As transformações estruturais que este flavílio pode sofrer, em solução, são semelhantes às mencionadas anteriormente. De salientar que flavílios que possuem um grupo hidroxila na posição 7, apresentam uma barreira de isomerização *cis-trans* baixa pelo que atingem o equilíbrio termodinâmico num curto período de tempo.

A estabilidade de cor destes corantes pode ser reforçada através da incorporação dos mesmos em matrizes de materiais mesoporosos [27].

Deste modo, no sentido de promover a estabilidade dos flavílios, surgiram vários estudos acerca da sua incorporação em materiais como: argilas, zeólitos ou sílicas mesoporosas [26].

Com o intuito de reforçar a fotoestabilidade de vários flavílios Kohno *et al.* [27] promoveu a adsorção destes corantes em diversos materiais mesoporosos. Nesse estudo, as sílicas

mesoporosas utilizadas foram: FSM-16, MCM-41 e HMS tendo-se verificado que a resistência à luz aumenta quando o flavílio se encontra incorporado nestas matrizes.

O mesmo grupo de investigadores estudou a estabilidade dos flavílios incorporados em zeólitos protonados ^[25]. Estes verificaram que da complexação do corante com o zeólito resulta uma estabilidade térmica e química do corante. Concluíram também que a estabilidade aumenta com a diminuição do tamanho de poros do material de incorporação. Deste modo, esta estabilidade do flavílio nos poros do zeólito faz deste um candidato mais “amigo” do ambiente para coloração de materiais.

Foi também estudada, por Kohno et al. ^[26] a estabilização do corante flavílio pela incorporação em sílicas mesoporosas contendo Ferro (Fe). Estes verificaram que o sítio activo provocado pelo Fe³⁺ na sílica, induz a incorporação de flavílio nos mesoporos, sendo que a acidez causada pelo Fe³⁺ estabiliza as moléculas de corante.

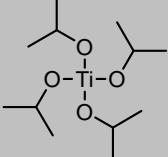


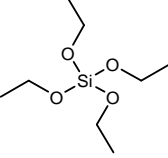
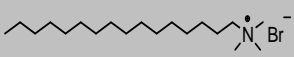
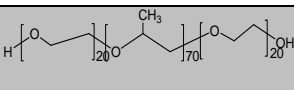
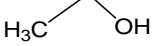
2 Materiais e Métodos

2.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados, com pureza analítica, foram usados sem tratamento prévio.

Na Tabela 2.1 encontram-se os reagentes utilizados neste trabalho.

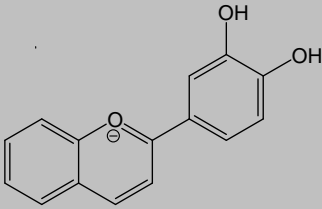
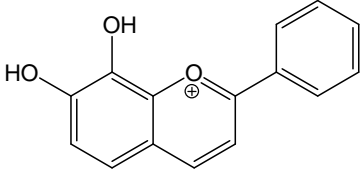
Tabela 2.1 - Reagentes

Composto	Fórmula	Estrutura	Fornecedor	Pureza	CAS
Isopropóxido de Titânio	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti		Aldrich	97%	[546-68-9]
2-Propanol	C ₃ H ₈ O		Merck	99,7%	[67-63-0]
Amónia	NH ₃		BDH	-	[7664-41-7]
Tetraetilortossilicato (TEOS)	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si		Merck	98%	[9044-80-8]
Brometo de hexadeciltrimetilamónio (CTAB)	CH ₃ N ⁺ (CH ₂) ₁₅ Br ⁻		Fluk	99%	[57-09-0]
Ácido Clorídrico	HCl	H - Cl	Riedel-de Haën	37%	[7647-01-0]
P123	(EO) ₂₀ (PO) ₇₀ (EO) ₂₀		Aldrich	-	[9003-11-6]
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH		Panreac	99,5%	[64-17-5]

Na Tabela 2.2, apresentam-se as fórmulas de estrutura e as massas molares dos dois flavílios utilizados na parte de adsorção nos materiais sintetizados neste trabalho.

Estes flavílios foram previamente sintetizados em laboratório, pelo Grupo de Fotoquímica da FCT-UNL.

Tabela 2.2 - Flavílios utilizados.

	Fórmula de Estrutura	Massa Molar (g/mol)
Perclorato de 3',4'-dihidroxiavílio		336,32
Cloreto de 7,8-dihidroxiavílio		350,34

2.2 Síntese dos materiais

2.2.1 Síntese das nanopartículas de TiO_2

A síntese das nanopartículas de TiO_2 foi efectuada de acordo com o processo descrito por Addamo e Augugliaro, et al.^[7]. Preparou-se uma solução de isopropóxido de titânio, água desionizada e 2-propanol (com uma razão de volume, $\text{Ti}/2\text{-propanol}/\text{H}_2\text{O}$ de 10:60:3), esta solução foi agitada durante 1h à temperatura ambiente. O precipitado formado é filtrado (sem lavagem), sendo posteriormente calcinado, durante 24h numa mufla (*Lenthon Furnaces*) com controlo programado de temperatura. Para se estudar a influência da temperatura de calcinação, as nanopartículas de TiO_2 sintetizadas foram calcinadas a três temperaturas, 300°C, 400°C e 500°C.

Nas figuras 2.1, 2.2 e 2.3 apresentam-se os perfis de temperatura de calcinação.

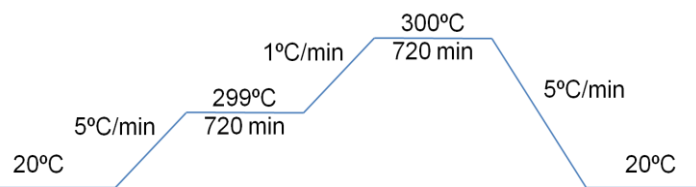


Figura 2.1 - Representação esquemática do perfil de temperaturas de calcinação, a 300°C, das nanopartículas de TiO_2

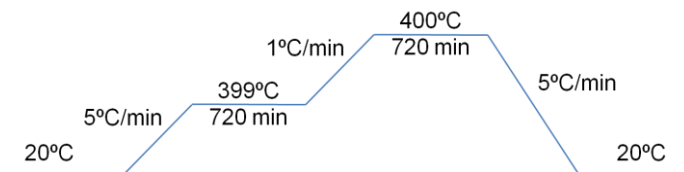


Figura 2.2 - Representação esquemática do perfil de temperaturas de calcinação, a 400°C, das nanopartículas de TiO_2

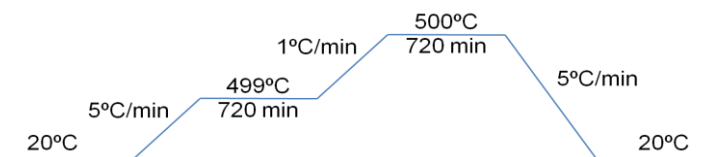


Figura 2.3 - Representação esquemática do perfil de temperaturas de calcinação, a 500°C, das nanopartículas de TiO_2

2.2.2 Síntese do MCM-41

A síntese do **MCM-41** foi realizada de acordo com o processo descrito por *Grün e Unger*^[18]. Preparou-se uma solução com 2,4g de CTAB, 120 g de água desionizada e 9,5 g de amónia. Esta solução foi agitada até a dissolução do CTAB. De seguida adicionou-se à solução, gota a gota, 10,7 ml da fonte de sílica (TEOS). Obteve-se um gel com a composição molar: 1 TEOS: 0,152 CTAB: 2,8 NH_3 : 141,2 H_2O . Após a adição da fonte de sílica, agitou-se a solução durante 1h e posteriormente filtrou-se, lavando o sólido com 100ml de água desionizada.

O procedimento encontra-se esquematizado na Figura 2.4.

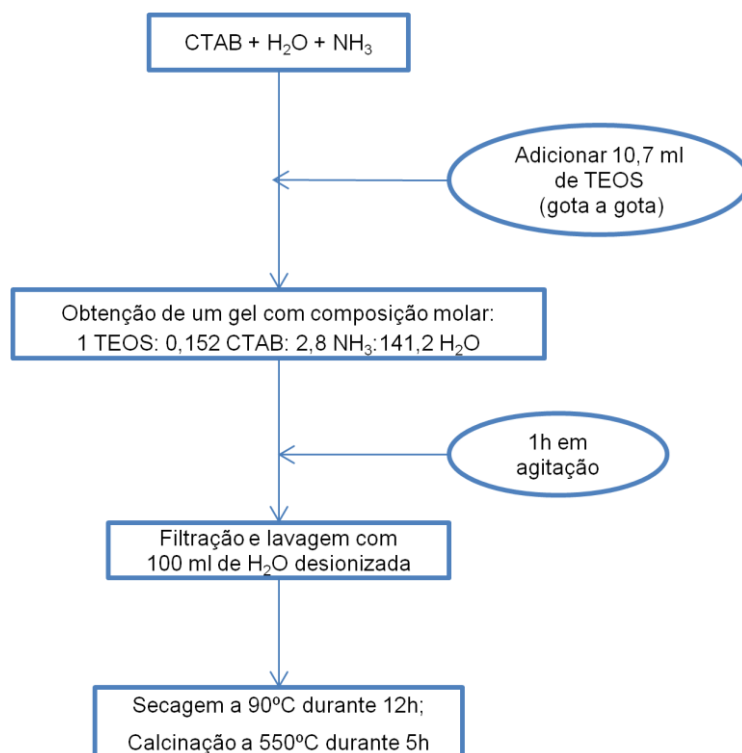


Figura 2.4 - Representação esquemática do procedimento de obtenção do MCM-41.

O precipitado obtido foi seco e posteriormente calcinado, numa mufla com controlo programado de temperatura, de acordo com o perfil de temperaturas apresentado na Figura 2.5.

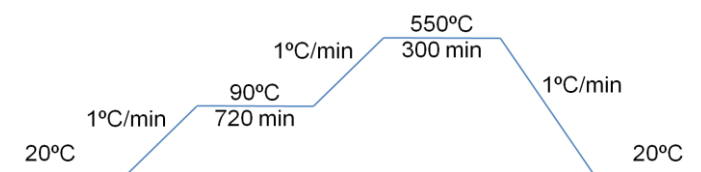


Figura 2.5 - Representação esquemática do perfil de temperaturas de secagem e calcinação do MCM-41.

Foram sintetizadas várias sílicas mesoporosas (**MCM-41**), sem e com introdução das nanopartículas de TiO_2 . A introdução destas partículas é realizada por síntese directa. A adição das nanopartículas é efectuada durante a etapa de obtenção do gel, antes da adição do TEOS. De modo a otimizar as características do material final, usaram-se várias proporções de TiO_2 :TEOS. Em algumas sínteses as nanopartículas de TiO_2 foram dissolvidas em 20 ml de etanol.

O procedimento de síntese encontra-se esquematizado na Figura 2.6.

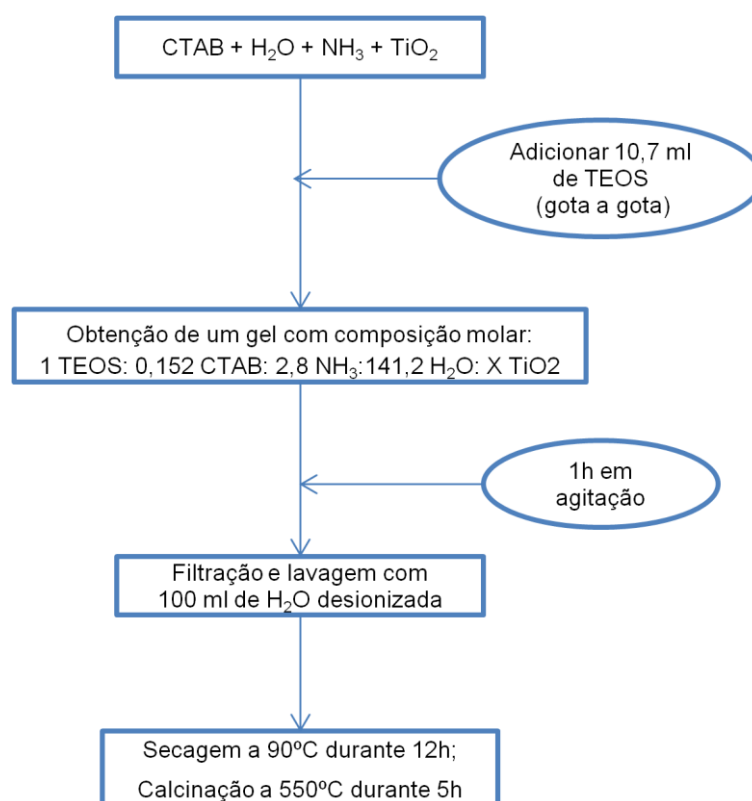


Figura 2.6 - Representação esquemática do procedimento de obtenção do MCM-41 com integração das nanopartículas de TiO_2 .

Prepararam-se **MCM-41** com composição mássica TiO_2 :TEOS de (50:50) e (5:95).

A composição molar do gel (50:50) foi:

1 TEOS: 0,152 CTAB: 2,8 NH₃: 141,2 H₂O: 2,604 TiO₂.

A composição molar do gel (5:95) foi:

1 TEOS: 0,152 CTAB: 2,8 NH₃: 141,2 H₂O: 0,136 TiO₂.

Na Tabela 2.3 apresentam-se todos os materiais do tipo **MCM-41** sintetizados, bem como os respectivos códigos de identificação:

Tabela 2.3 – Códigos dos MCM-41 sintetizados

Identificação do material	Composição do material
MCM-41	MCM-41 sem nanopartículas de TiO_2
MCMTi300	MCM-41 com nanopartículas de TiO_2 calcinadas a 300°C na proporção TiO_2 :TEOS = 50:50 (em peso)
MCMTi400	MCM-41 com nanopartículas de TiO_2 calcinadas a 400°C na proporção TiO_2 :TEOS = 50:50 (em peso)
MCMTi500	MCM-41 com nanopartículas de TiO_2 calcinadas a 500°C na proporção TiO_2 :TEOS = 50:50 (em peso)
MCMTi(5:95)	MCM-41 com nanopartículas de TiO_2 calcinadas a 300°C na proporção TiO_2 :TEOS = 5:95 (em peso)
MCMTi(5:95)EtOH	MCM-41 com nanopartículas de TiO_2 calcinadas a 300°C na proporção TiO_2 :TEOS = 5:95 dissolvidas em etanol (em peso)

2.2.3 Síntese do SBA-15

A síntese do **SBA-15** foi realizada de acordo com o processo descrito por Gao, Wang, et al. [28]. Nesta síntese é usado como *template* o copolímero tribloco, Plurônico P123. Preparou-se uma solução com 2g de P123, 60 ml de HCl (concentração 2M) e 15 ml de água desionizada, com agitação. Em seguida, adicionaram-se 4,7 ml de TEOS (gota a gota) e à temperatura ambiente. Esta mistura é mantida sob agitação durante 24h e a 40°C. Posteriormente esta solução é transferida para autoclave, sendo aquecido até 100°C durante 24h. Obtém-se um gel com a composição molar: 1TEOS: 0,016P123: 5,714HCl: 39,667H₂O. O precipitado obtido é filtrado e lavado com água desionizada.

O procedimento encontra-se esquematizado na Figura 2.7.

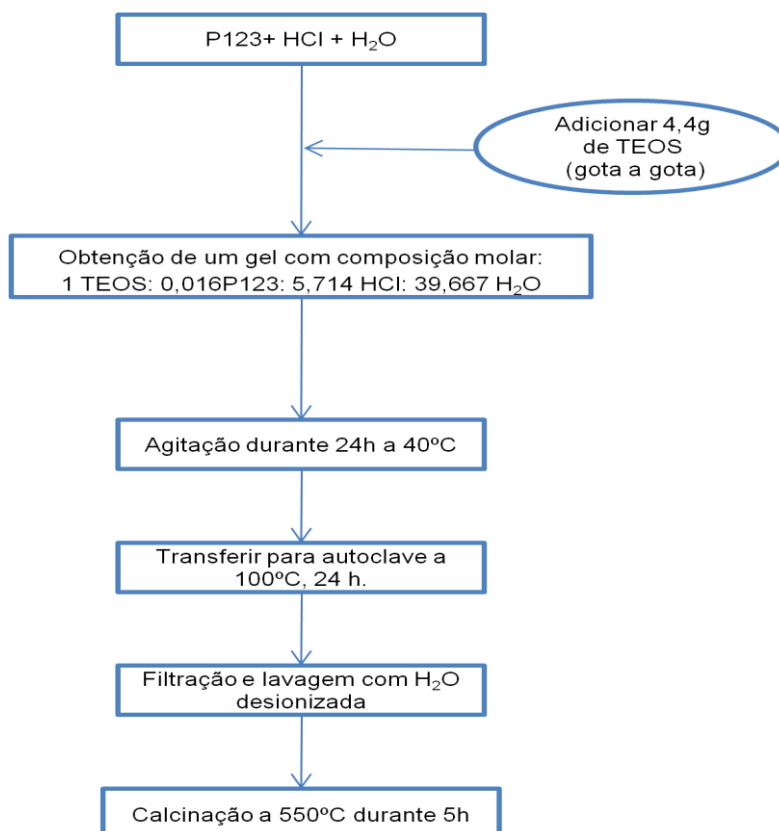


Figura 2.7 - Representação esquemática do procedimento de obtenção do SBA-15.

Na Figura 2.8 apresenta-se o perfil de temperaturas usado na calcinação do **SBA-15**.

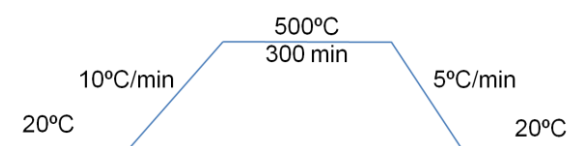


Figura 2.8 - Representação esquemática do perfil de temperaturas de calcinação do SBA-15.

Prepararam-se amostras de **SBA-15** com e sem nanopartículas de TiO_2 . O modo de incorporação das nanopartículas foi o mesmo que se utilizou na síntese de **MCM-41**.

O procedimento experimental seguido apresenta-se na Figura 2.9.

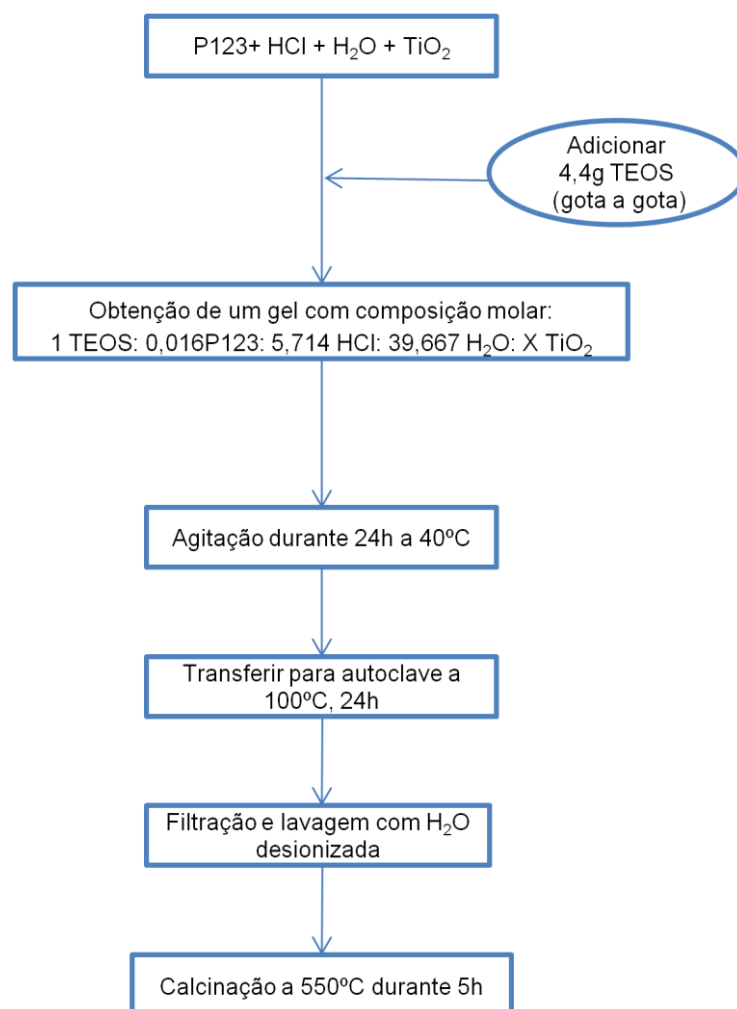


Figura 2.9 - Representação esquemática do procedimento de obtenção do SBA-15 com integração das nanopartículas de TiO_2 .

Prepararam-se **SBA-15** com a composição mássica TiO_2/TEOS (50:50) e (5:95).

A composição molar do gel (50:50) foi:

1TEOS: 0,016P123: 5,714HCl: 39,667H₂O: 2,619 TiO_2 .

A composição molar do gel (5:95) foi:

1 TEOS: 0,016 P123: 5,714HCl: 39,667H₂O:0,137 TiO_2 .

Na tabela 2.4, encontram-se os códigos de identificação de todos os materiais do tipo **SBA-15** sintetizados.

Tabela 2.4 – Códigos dos SBA-15 sintetizados

Identificação do material	Composição do material
SBA-15	SBA-15 sem nanopartículas de TiO_2
SBATi300	SBA-15 com nanopartículas de TiO_2 calcinadas a 300°C na proporção TiO_2 :TEOS = 50:50 (em peso)
SBATi400	SBA-15 com nanopartículas de TiO_2 calcinadas a 400°C na proporção TiO_2 :TEOS = 50:50 (em peso)
SBATi500	SBA-15 com nanopartículas de TiO_2 calcinadas a 500°C na proporção TiO_2 :TEOS = 50:50 (em peso)
SBATi(5:95)	SBA-15 com nanopartículas de TiO_2 calcinadas a 300°C na proporção TiO_2 :TEOS = 5:95 (em peso)
SBATi(5:95)EtOH	SBA-15 com nanopartículas de TiO_2 calcinadas a 300°C na proporção TiO_2 :TEOS = 5:95 (em peso), dissolvidas em etanol

2.3 Técnicas de caracterização

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77K foram obtidas no equipamento *ASAP 2010 V1.01B Micromeritics*. As amostras foram previamente desgaseificadas, durante um período de 24h, a 250°C.



Figura 2.10 - ASAP 2010 V1.01B Micromeritics

Os difractogramas DRX foram obtidos num difractómetro *Rigaku*, modelo *Miniflex – Rigaku/Bench-top X-ray Diffractometer*, utilizando a radiação Cu K α , 15 mA e 30kV.

As imagens de TEM, apresentadas foram obtidas num microscópio de transmissão electrónica, *Hitachi 8100* com um detector *ThermoNoran EDS detector* e com aquisição digital da imagem (DM, Instituto Superior Técnico).



Figura 2.11 - Hitachi 8100

2.4 Adsorção dos flavílios nas sílicas mesoporosas

A adsorção dos flavílios nas sílicas mesoporosas efectuou-se de acordo com o processo descrito por *Kohno, et al*^[27].

O procedimento utilizado encontra-se descrito na Figura 2.12.

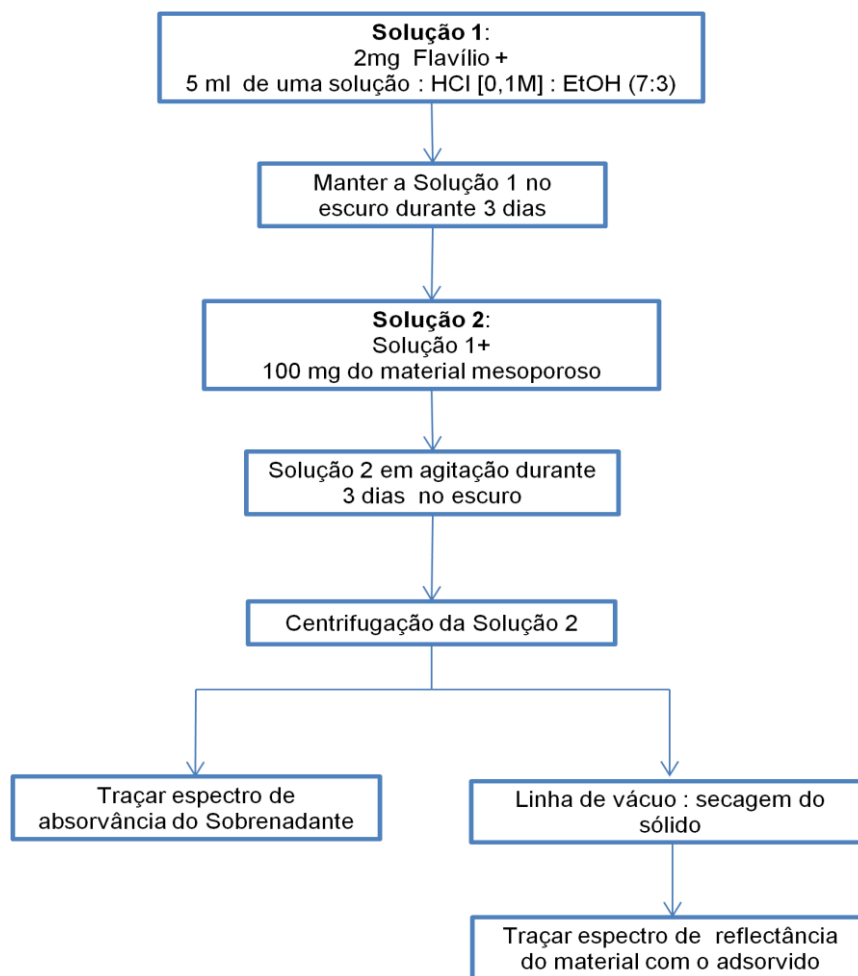


Figura 2.12 – Procedimento de adsorção do flavílio (numa solução a $\text{pH} \approx 1$) na sílica mesoporosa.

Para as soluções de pH aproximadamente 2, 3, 4 e 5, seguiu-se um procedimento semelhante ao apresentado na Figura 2.12. No entanto, para esta gama de pH , as soluções (Solução 1) não são preparadas com HCl (em razão volumétrica de 7:3 com o etanol), mas com água bi-destilada. O pH é acertado para o valor pretendido, utilizando uma solução de NaOH (0,1 M ou 0,01M).

As etapas de preparação encontram-se descritas na Figura 2.13.

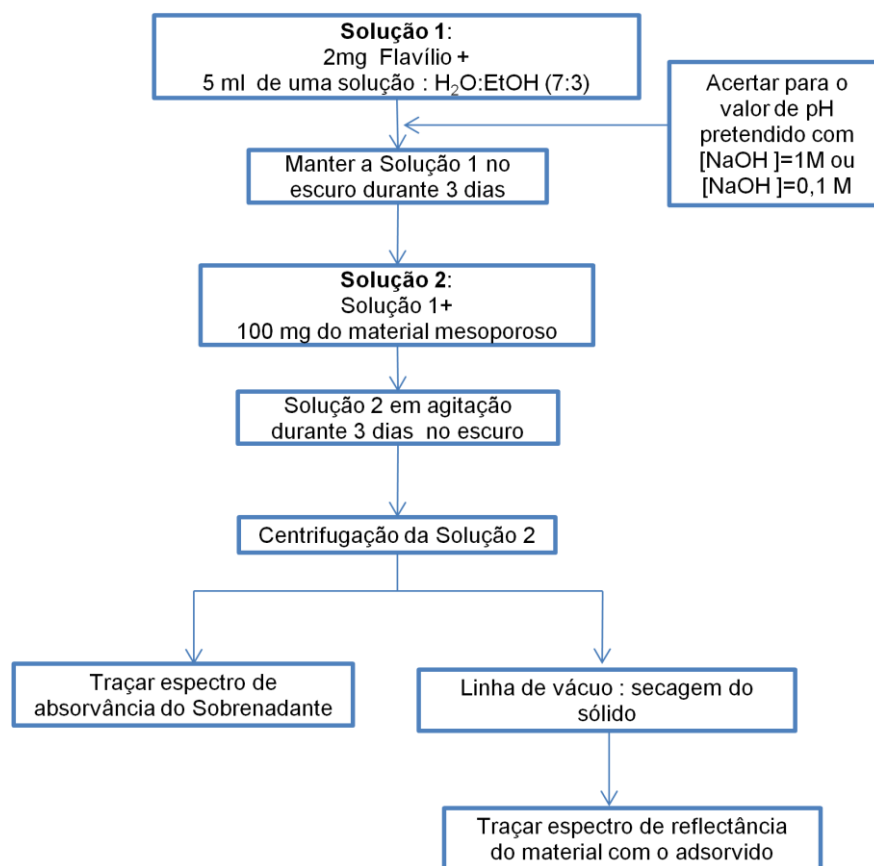


Figura 2.13 - Procedimento de adsorção do flavílio (em soluções de pH entre 2 e 5) na sílica mesoporosa.

2.5 Estudo térmico

De modo a estudar a estabilidade térmica dos flavílios adsorvidos nas sílicas mesoporosas, realizaram-se ensaios de acordo com o procedimento apresentado na Figura 2.14.

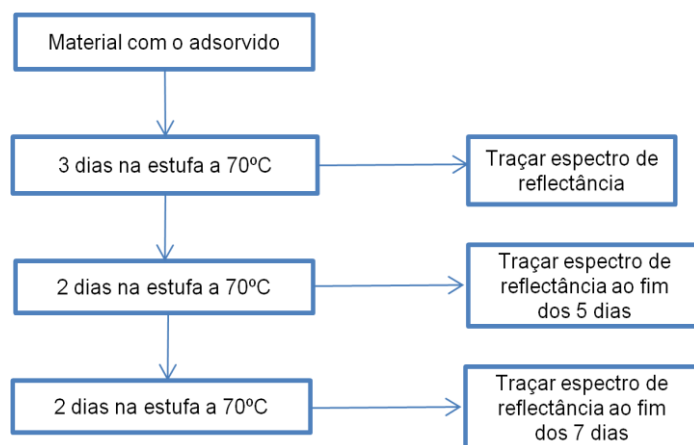


Figura 2.14 - Procedimento seguido no estudo térmico.

Este estudo foi realizado com os corantes adsorvidos a valores de pH aproximadamente 1 e 5.

2.6 Estudo de estabilidade à luz

Neste estudo, foram irradiadas as amostras com os flavílios adsorvidos a $\text{pH} \approx 2$ e $\text{pH} \approx 4$. As amostras foram irradiadas durante 6h e ao fim deste tempo traçam-se os espectros de reflectância das amostras.

A montagem usada para a irradiação das amostras, bem como as respectivas distâncias, encontram-se representadas na Figura 2.15.

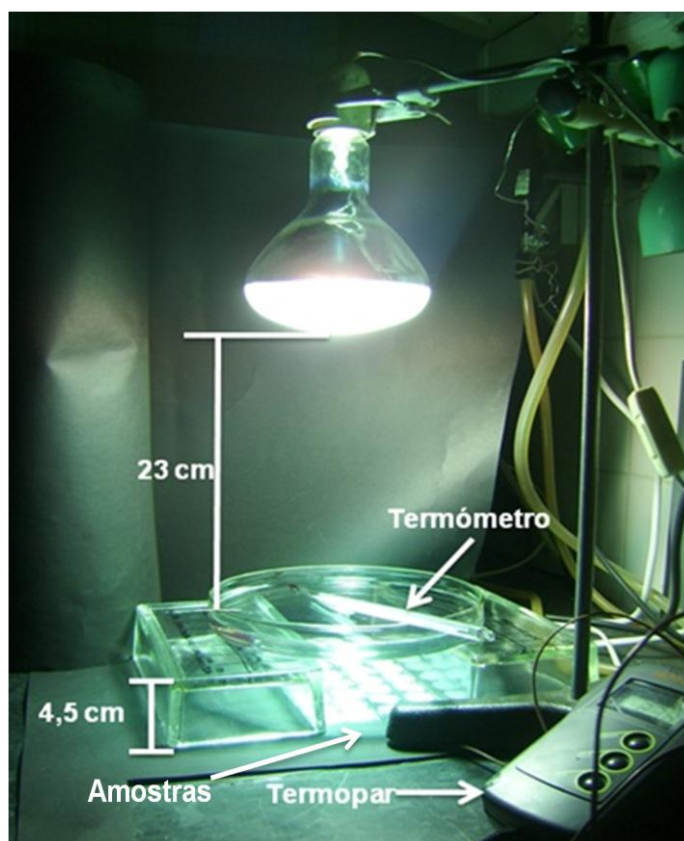


Figura 2.15 - Montagem utilizada na irradiação das amostras.

Para a irradiação UV-Vis, foi utilizada uma lâmpada *OSRAM ULTRA-VITALUX 230 V AC 300W*.

A lâmpada encontra-se a uma distância total das amostras de 27,5 cm. A 23 cm da lâmpada foi colocada uma tina com cerca de 2 cm de altura de água. A água tem como função evitar o aquecimento das amostras, sendo substituída, de modo a que se conseguisse manter a sua temperatura sempre abaixo dos 30°C . Conseguiu-se manter a temperatura junto às amostras a $\approx 26^\circ\text{C}$, sendo esta medida com um termopar. Deste modo, evitou-se o sobre-aquecimento das amostras.

A degradação das amostras é avaliada através das diferenças observadas nos espectros de reflectância difusa UV-Vis ^[27] obtidos antes e após o ensaio.

Os espectros de absorvância foram obtidos num espectrofotômetro *Perklin-Elmer, Lambda 6*. Foram usadas células de plástico com um percurso óptico de 1 cm.

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos num aparelho *SHIMADZU UV-2501 PC*. A temperatura no porta-células é usualmente mantida 2°C acima da temperatura exterior que foi de 20±2°C. É utilizada a função *Kubelka-Munk* para transformar os resultados obtidos de Reflectância (%R) para Absorvância (abs) para posteriormente ser mais fácil comparar os resultados obtidos. Deste modo, no âmbito deste trabalho todos os espectros referentes às amostras de sólido serão expressos em abs e não %R.

Para separar a fase sólida da fase líquida, foi utilizada uma centrífuga *Centric 150* da marca *Tehcnica*.

O estudo térmico foi realizado numa estufa *Memmert*, mantida a 70°C (±5°C) durante todo o ensaio.

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização dos materiais

Neste capítulo é feita a caracterização textural das diferentes sílicas mesoporosas sintetizadas, recorrendo às técnicas de DRX, adsorção de azoto a 77K e TEM.

3.1.1 Difracção de Raios X (DRX)

Foram analisadas as 10 amostras de sílicas sintetizadas, nas figuras 3.1 até 3.12, apresentam-se os difractogramas obtidos para os vários materiais preparados (**MCM-41** e **SBA-15**).

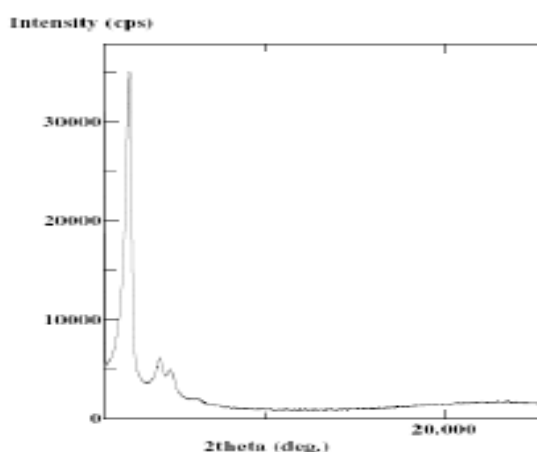


Figura 3.1 – Difractograma do MCM-41.

A Figura 3.1 representa o difractograma da sílica mesoporosa do tipo **MCM-41**.

Comparando o difractograma da Figura 3.1 com o descrito por *Beck et al* ^[4], observa-se que o **MCM-41** sintetizado possui canais hexagonais, apesar da sua estrutura amorfa, uma vez que o DRX obtido apresenta os três picos característicos destes materiais. O primeiro pico (2θ aproximadamente $2,34^\circ$) é o mais intenso correspondendo à linha de reflexão do plano (100). Os outros dois picos, com menor intensidade (2θ aproximadamente $4,04^\circ$ e $4,7^\circ$) são atribuídos às reflexões dos planos de difracção (110) e (200), que são associados ao arranjo hexagonal ordenado do material.

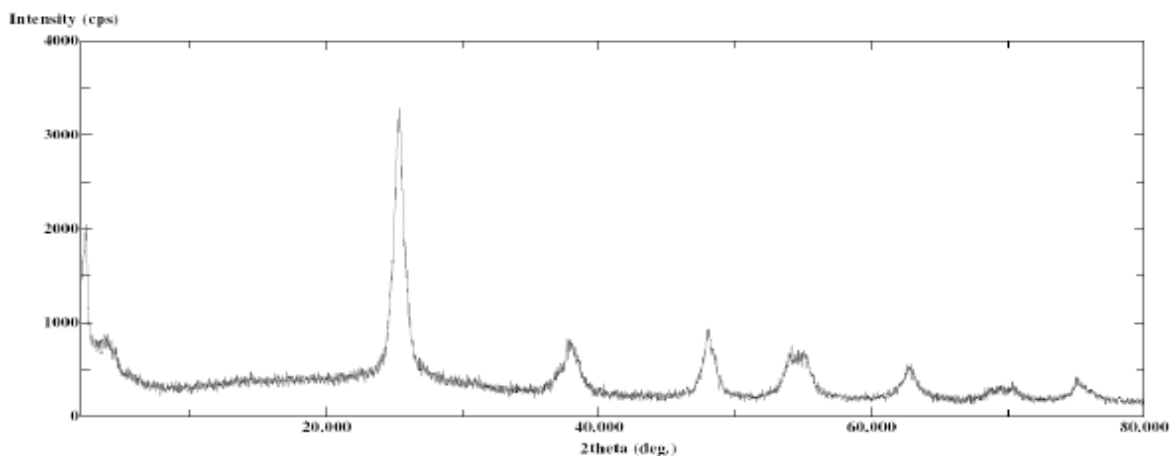


Figura 3.2 - Difractograma do MCMTi300.

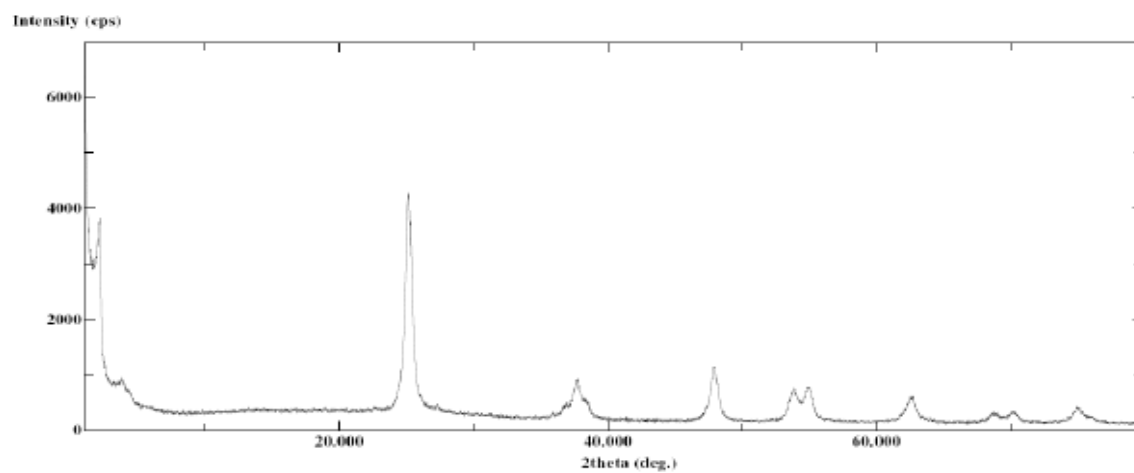


Figura 3.3 - Difractograma do MCMTi400.

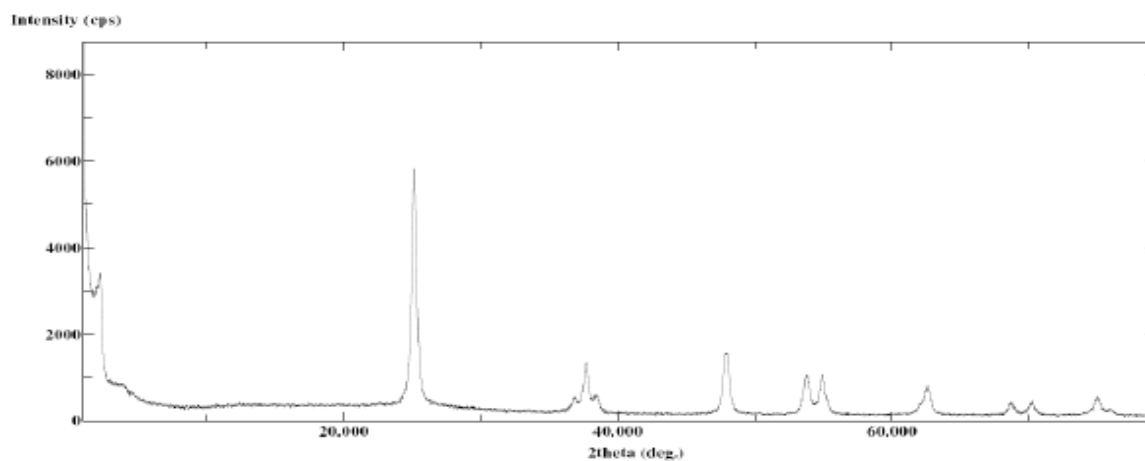


Figura 3.4 - Difractograma do MCMTi500.

As figuras 3.2, 3.3 e 3.4 representam os difractogramas das amostras de **MCM-41** com incorporação de titânio na proporção mássica TiO_2/TEOS (50:50). As nanopartículas foram calcinadas a 300°C, 400°C e 500°C, respectivamente.

Analisando os três difractogramas verifica-se a existência de um pico de maior intensidade, a 2θ igual a 25° , comum a todos os materiais analisados. Este pico aumenta de intensidade e diminui a sua largura a meia altura, com o aumento da temperatura de calcinação das nanopartículas. Este facto pode indicar que o aumento da temperatura de calcinação favorece a cristalinidade das nanopartículas obtidas. Além deste pico, os difractogramas apresentam dois picos a valores de 2θ de aproximadamente 36° e 48° , característicos da fase anatase do TiO_2 [7]. Não estão presentes os picos característicos da fase rutilo (2θ aproximadamente igual a 28° e 32°), pelo que se pode concluir que as nanopartículas presentes no material mesoporoso se encontram maioritariamente na fase anatase.

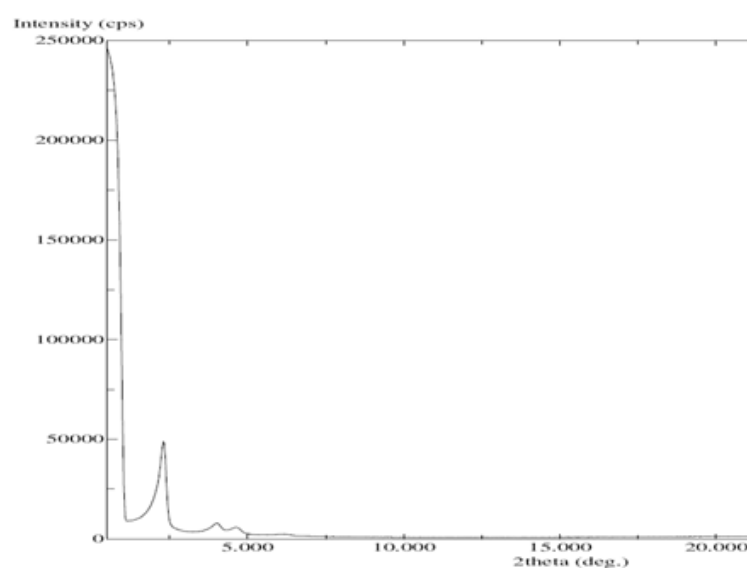


Figura 3.5 - Difractograma do MCMTi(5:95)

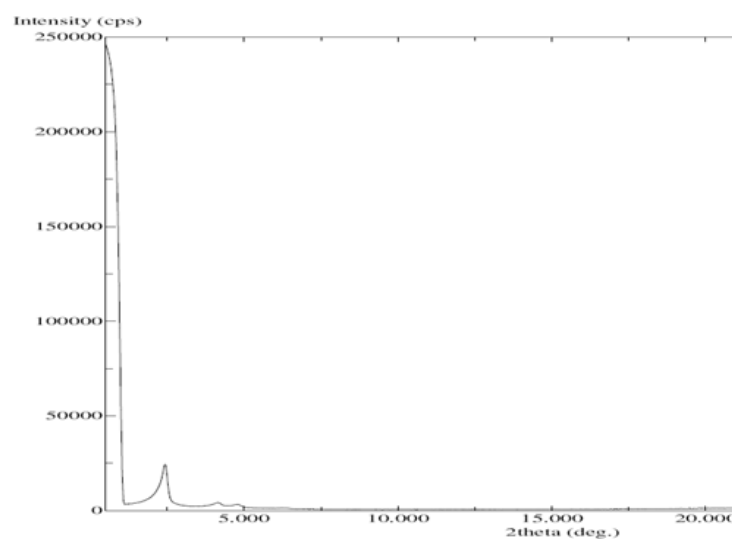


Figura 3.6 - Difractograma do MCMTi(5:95)EtOH

Quando se reduz o teor de nanopartículas titânio (5:95 TiO_2/TEOS), os difractogramas assemelham-se ao do **MCM-41**, e não aos dos materiais onde a proporção usada foi de (50:50) TiO_2/TEOS , uma vez que a percentagem de nanopartículas incorporadas foi muito menor.

A técnica de DRX tem algumas limitações pois só para percentagens de metal acima de um determinado teor e tamanho de partícula que variam entre 3 e 50nm é que é possível determinar a presença de metal.

Nos difractogramas das figuras 3.5 e 3.6, estão presentes os três picos característicos do material do tipo **MCM-41**, a valores de 2θ de aproximadamente $2,3^\circ$, $4,1^\circ$ e $4,8^\circ$. A incorporação das nanopartículas não alterou a estrutura do material e não se observa a existência de aglomerados das mesmas.

Nas figuras de 3.7 a 3.12 apresentam-se os difractogramas obtidos para os materiais do tipo **SBA-15**.

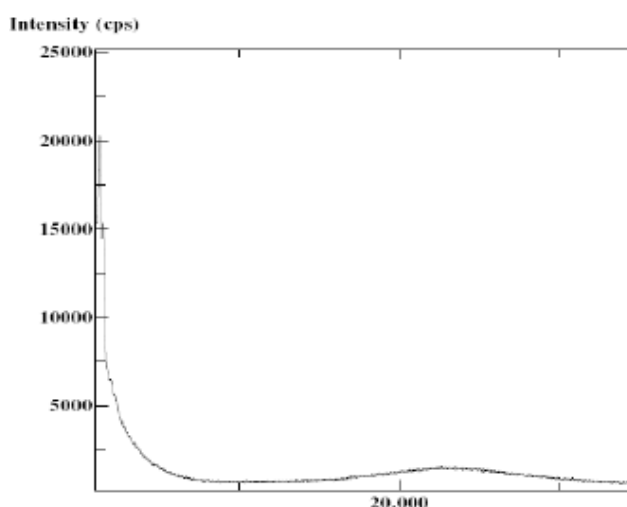


Figura 3.7 – Difractograma do SBA-15

Analisando o difractograma da Figura 3.7, observa-se a existência de um pico a 2θ baixo ($2\theta = 1,36^\circ$) este pico é de grande intensidade, sendo característico de uma estrutura de poros hexagonal 2D, característica do **SBA-15** [29].

Nas figuras 3.8, 3.9 e 3.10 apresentam-se os difractogramas das amostras de **SBA-15** com titânio incorporado na proporção mássica de TiO_2/TEOS (50:50). As nanopartículas de TiO_2 foram calcinadas a 300°C , 400°C e 500°C , respectivamente.

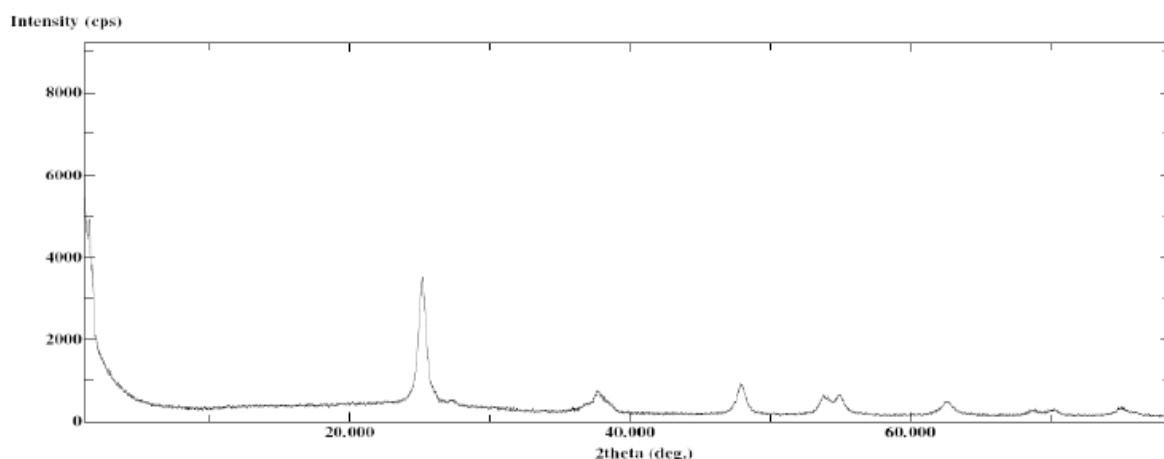


Figura 3.8 - Difractograma do SBATi300.

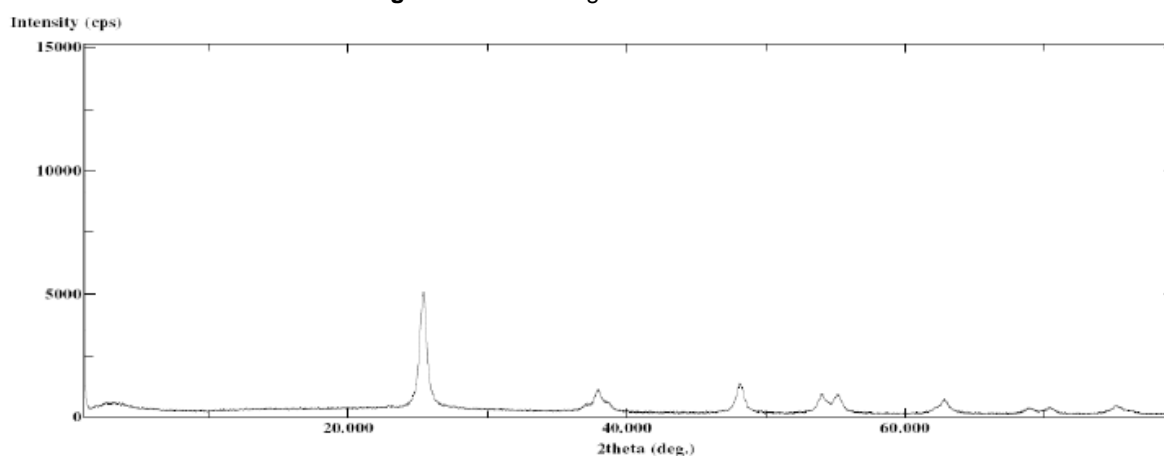


Figura 3.9 - Difractograma do SBATi400.

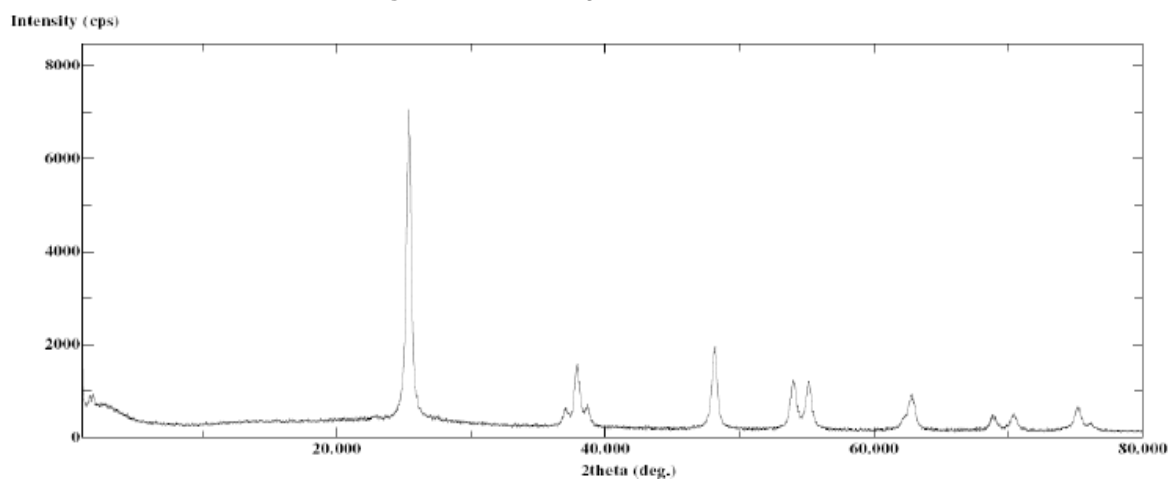


Figura 3.10 - Difractograma do SBATi500.

Verifica-se que o pico a valores baixos de 2θ , característico estrutura hexagonal diminui de intensidade à medida que aumenta a temperatura de calcinação das nanopartículas.

À semelhança dos **MCM-41**, verifica-se em todos os difractogramas a existência, de um pico de grande intensidade a 2θ igual a 25° . Este pico aumenta de intensidade e diminui a sua largura a meia altura com o aumento da temperatura de calcinação das

nanopartículas. Este aumento e estreitamento do pico pode estar associados à maior cristalinidade das nanopartículas com o aumento da temperatura de calcinação destas. Os difractogramas apresentam também dois picos a valores de 2θ de aproximadamente 36° e 48° , característicos da fase anatase do TiO_2 [7].

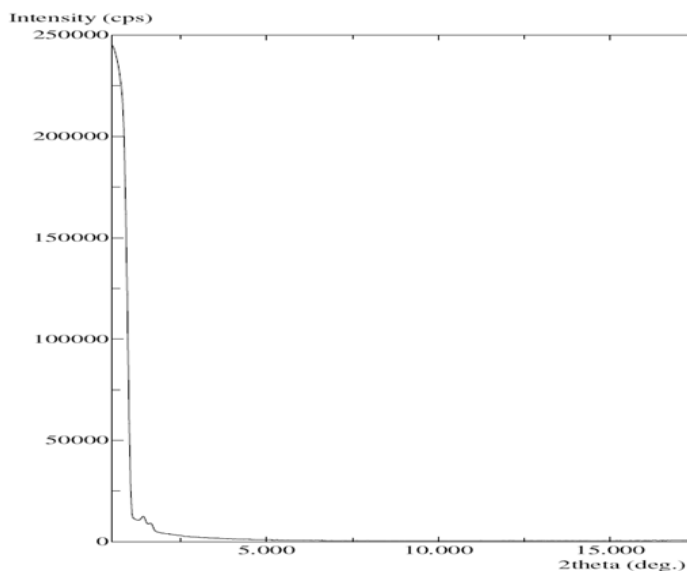


Figura 3.11 - Difractograma do SBATi(5:95)

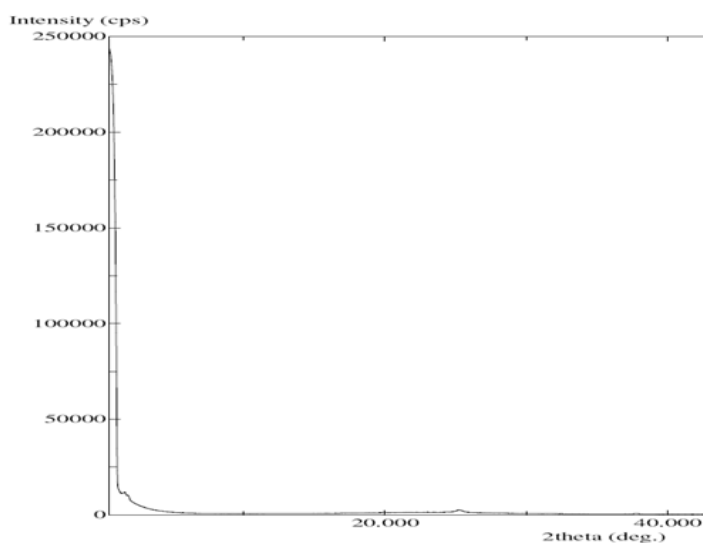


Figura 3.12 - Difractograma do SBATi(5:95)EtOH

Nas figuras 3.11 e 3.12 apresentam-se os difractogramas correspondentes às amostras de **SBA-15** com nanopartículas de TiO_2 incorporadas na proporção mássica de TiO_2/TEOS (5:95). No caso da Figura 3.12, as nanopartículas foram adicionadas em solução de etanol.

Como se verificou para o **MCMTi(5:95)** e **MCMTi(5:95)EtOH**, as nanopartículas, devido ao facto de se encontrarem em pequena quantidade não são detectadas no espectro de DRX destes materiais. Estes difractogramas apresentam, um pico a baixos valores de 2θ

($2\theta=1,4^\circ$), correspondente à estrutura hexagonal do **SBA-15**. No entanto, no caso do **SBATi(5:95)EtOH**, para além deste pico, verifica-se também a existência de um pico a 2θ igual a 25° , que corresponde à fase anatase das nanopartículas de TiO_2 [7].

De referir que o pico correspondente à estrutura do **SBA-15** não se apresenta bem definido devido a limitações do aparelho DRX. No entanto, a estrutura característica deste material é confirmada por TEM.

3.1.2 Isotérmicas de adsorção

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, fornecem informações texturais do material sintetizado, como a área específica, o volume de poros e a distribuição de tamanho de poros.

MCM-41

Foram realizadas, para todos os materiais sintetizados, as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K.

Nas figuras 3.13, 3.14 e 3.15 apresentam as isotérmicas obtidas para as amostras de MCM-41.

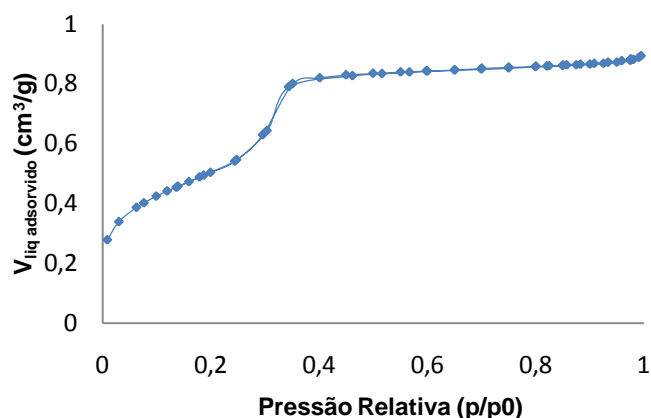


Figura 3.13 – Isotérmica de adsorção de azoto a 77K do MCM-41

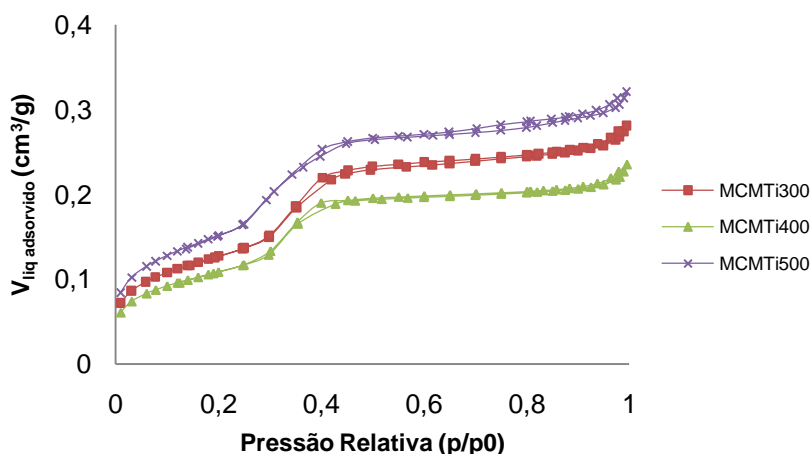


Figura 3.14 – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para MCM com nanopartículas calcinadas a 300°C, 400°C e 500°C.

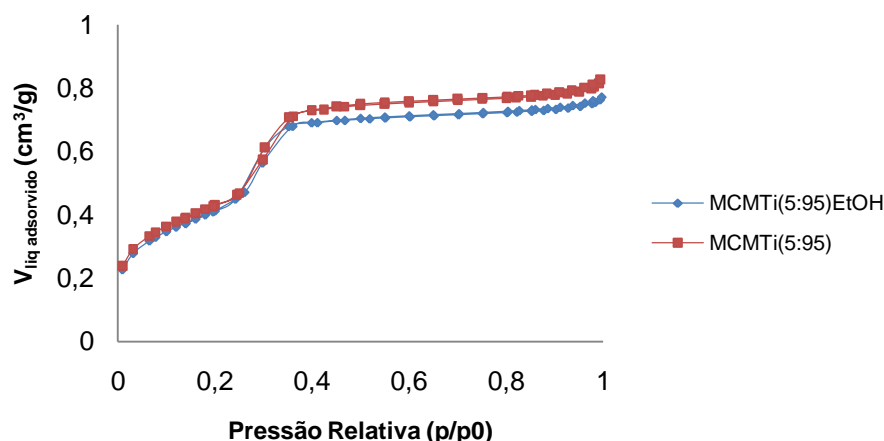


Figura 3.15 – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K do MCMTi(5:95)EtOH e MCMTi(5:95).

Da análise das isotérmicas verifica-se que, de acordo com a IUPAC ^[2], as isotérmicas são do **tipo IV**, características de sólidos mesoporosos. Observa-se também, que a curva de adsorção é coincidente com a de dessorção, pelo que não há efeito de histereses em nenhum dos materiais, sendo também esta uma característica dos materiais do tipo **MCM-41** ^[30]. A adsorção aumenta gradualmente com o aumento da pressão relativa devido à adsorção em multicamada ^[18]. Em todos os materiais, o aumento súbito da quantidade adsorvida dá-se a pressões relativas entre os 0,2 e 0,4 estando associado à condensação capilar do azoto ^[18].

Comparando as isotérmicas dos materiais com nanopartículas com a obtida para o **MCM-41**, observa-se que a isotérmica de adsorção não foi afectada pela incorporação das nanopartículas de TiO₂, indicado que não houve alteração da estrutura porosa.

Na Tabela 3.1 apresentam-se os valores de área específica de BET, volume de poros e tamanho de poros, obtidos através do *software DataMaster da Micromeritics Instrument Corporation® versão 4.00*.

Tabela 3.1 - Características dos materiais do tipo MCM-41

Material	TiO ₂ /TEOS (%p/p)	Tamanho de poro (Å)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Área de específica de BET (m ² /g)
MCM-41	---	28,6	0,9	1191
MCMTi300	50/50	33,4	0,3	301
MCMTi400	50/50	32,0	0,2	259
MCMTi500	50/50	31,7	0,3	360
MCMTi(5:95)EtOH	5/95	27,4	0,8	1009
MCMTi(5:95)	5/95	28,4	0,8	1018

Para as amostras **MCMTi300**, **MCMTi400** e **MCMTi500**, há uma diminuição significativa do volume de poros e da área específica de BET relativamente ao **MCM-41**. Estes resultados sugerem que as nanopartículas de TiO₂ estão a obstruir os poros. Quando a quantidade de TiO₂ é menor (**MCMTi(5:95)EtOH** e **MCMTi(5:95)**), a diminuição da área de BET e do volume de poros não é tão significativa, uma vez que diminuiu a quantidade de nanopartículas adicionada, não havendo por isso uma obstrução de poros.

Verifica-se um ligeiro aumento do tamanho de poros com a incorporação das nanopartículas de titânio, sendo este aumento mais acentuado quando a proporção é de (50:50) TiO₂/TEOS.

O **MCM-41**, apresenta uma área específica superior a 1000 m²/g [30] o que está de acordo com os valores referidos na literatura. Para as amostras de **MCM-41** com proporção mássica de (5:95) TiO₂/TEOS, a incorporação das nanopartículas não altera a estrutura porosa sugerindo uma boa dispersão das nanopartículas na matriz. Quando o teor de TiO₂ é elevado, a área específica diminui devido à obstrução dos poros e má dispersão das nanopartículas na matriz.

SBA-15

Para os materiais do tipo **SBA-15**, as isotérmicas de adsorção obtidas apresentam-se nas figuras 3.16, 3.17 e 3.18.

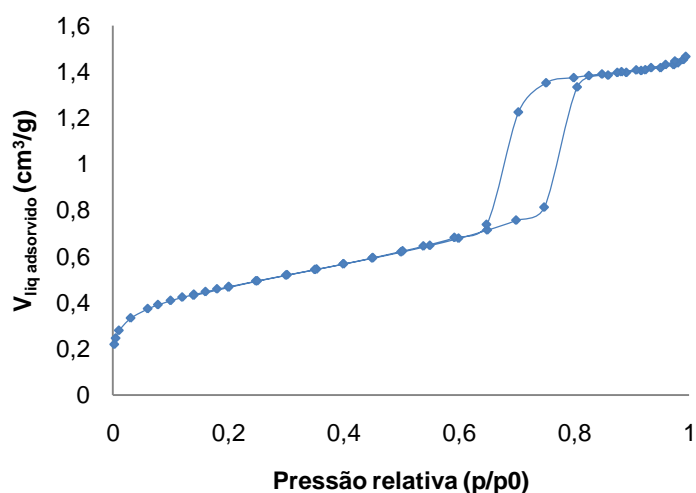


Figura 3.16 – Isotérmica de adsorção de azoto a 77K do SBA-15.

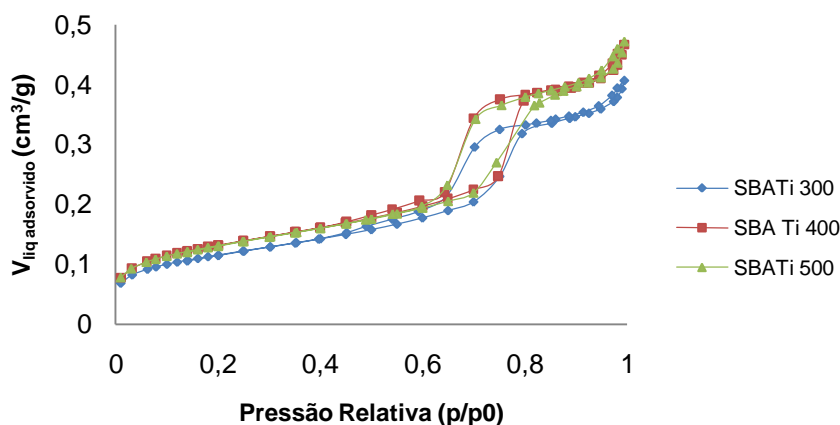


Figura 3.17 - Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para SBA com nanopartículas calcinadas a 300°C, 400°C e 500°C.

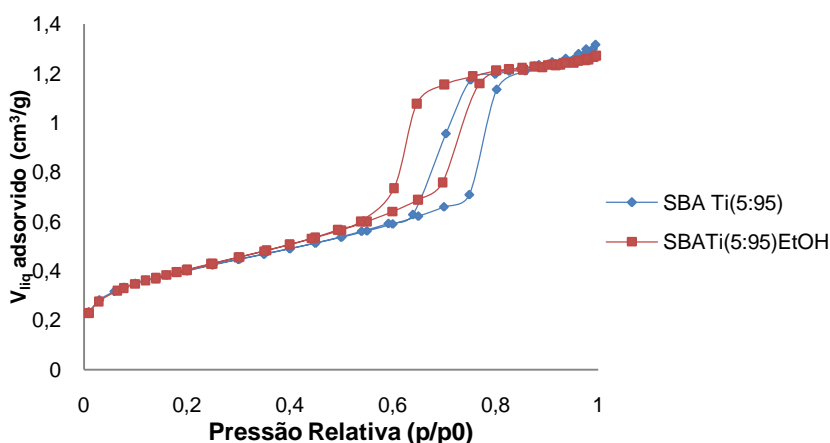


Figura 3.18 - Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para SBATi(5:95) e SBATi(5:95)EtOH.

Analisando as isotérmicas apresentadas, verifica-se que estas são do **tipo IV** com histereses do tipo **H1**, o que de acordo com a literatura está associado a materiais com poros em forma de cilindros regulares abertos nas extremidades ^[2].

Para todas as isotérmicas verifica-se que os pontos de inflexão ocorrem a pressões relativas (p/p_0) elevadas, entre os 0,6 e 0,8 o que é característico de materiais mesoporosos.

Na Tabela 3.2 apresentam-se os valores de área específica de BET, volume de poros e tamanho de poros obtidos através do software *DataMaster da Micromeritics Instrument Corporation® versão 4.00*.

Tabela 3.2 - Características dos materiais do tipo SBA-15

Material	TiO ₂ /TEOS (%p/p)	Tamanho de poro (Å)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Área de superfície de BET (m ² /g)
SBA-15	---	59,0	1,4	1069
SBATi300	50/50	61,8	0,4	264
SBATi400	50/50	64,2	0,4	303
SBATi500	50/50	66,2	0,4	300
SBATi(5:95)EtOH	5/95	51,3	1,3	937
SBATi(5:95)	5/95	61,5	1,3	921

Os resultados obtidos para os materiais do tipo **SBA-15** são semelhantes aos dos materiais **MCM-41**. Verifica-se que, o volume de poros e a área específica de BET diminuem significativamente com a incorporação das nanopartículas de TiO₂ para as amostras com proporção mássica TiO₂/TEOS de (50:50). Para baixos teores de titânio não se observam alterações significativas nos parâmetros texturais.

O tamanho de poros, dos materiais **SBA-15** é superior ao dos materiais do tipo **MCM-41**, de acordo com o referido na literatura ^[28].

Na Figura 3.19 e na Figura 3.20 apresentam-se as distribuições de tamanhos de poros, para os todos os materiais do tipo **MCM-41** e **SBA-15**. Pode-se observar que, em todos os materiais há uma estreita distribuição de tamanho de poros, sugerindo que o tamanho dos poros é uniforme.

O tamanho de poros é maior nos materiais do tipo **SBA-15** do que nos **MCM-41**, verificando-se um deslocamento do pico para valores de r_p maiores. Pela observação dos gráficos verifica-se a diminuição do volume diferencial de poros com a incorporação das nanopartículas no material. Esta diminuição é mais acentuada para os materiais com maior teor de titânio (TiO₂/TEOS=50:50), o que pode ser explicado pelo facto de existirem aglomerados de nanopartículas a obstruir os poros da matriz.

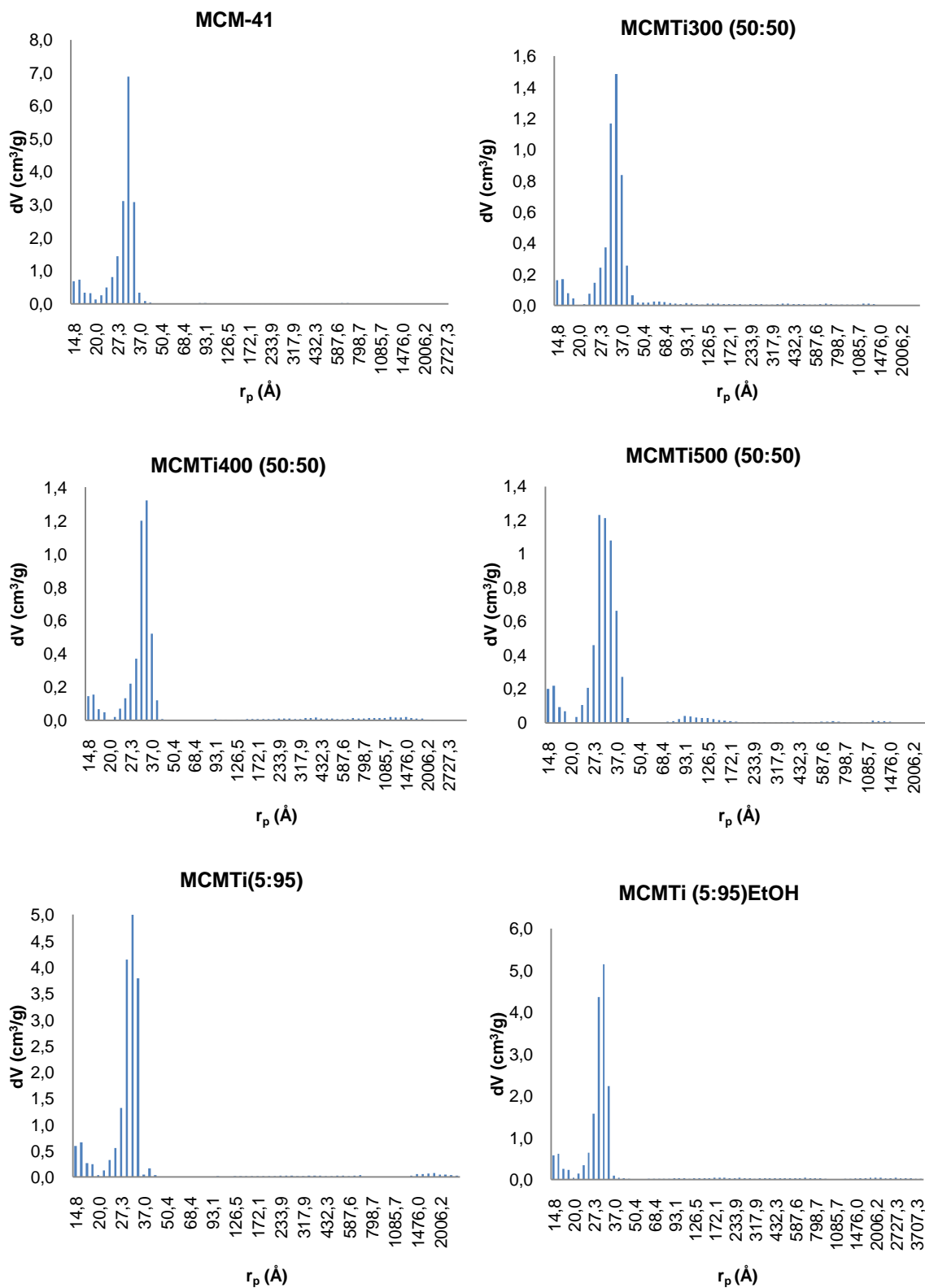


Figura 3.19 – Distribuição de tamanho de poros dos materiais do tipo MCM-41

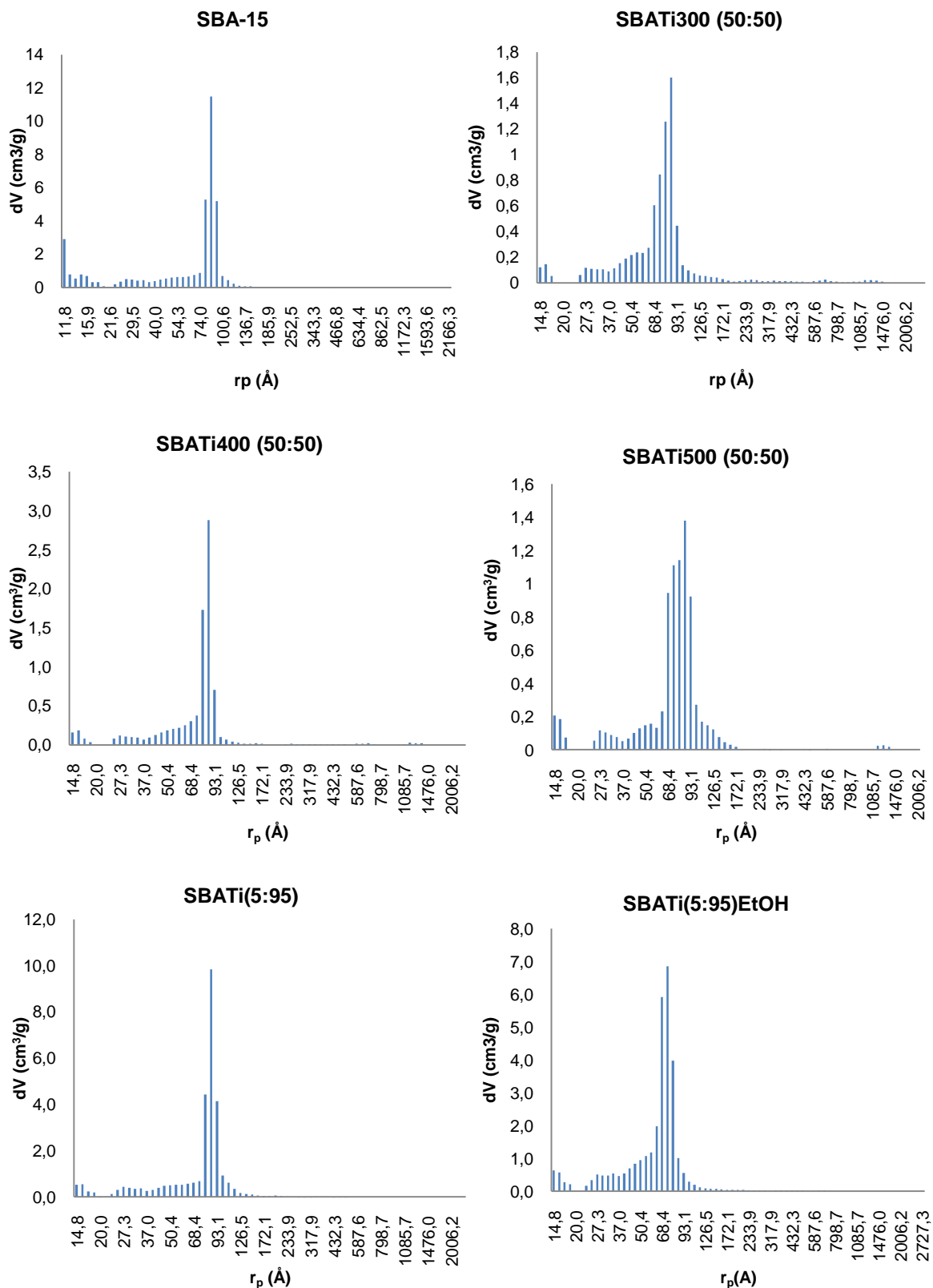


Figura 3.20 - Distribuição de tamanho de poros dos materiais do tipo SBA-15

3.1.3 Microscopia Electrónica de Transmissão

A microscopia electrónica de transmissão fornece informação relevante sobre a morfologia da superfície e a estrutura dos poros do material, pois tem a vantagem de dar uma imagem da realidade permitindo determinar a distribuição das diferentes partículas.

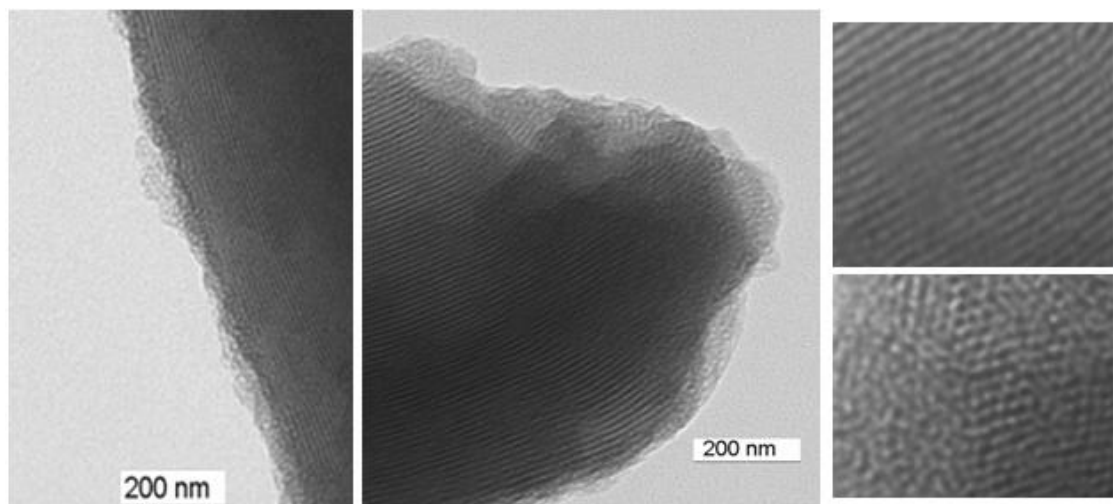


Figura 3.21 - Imagens TEM do MCM-41

Na Figura 3.21 apresentam-se imagens obtidas para o **MCM-41**. Podem observar-se os canais de estrutura hexagonal constituintes do material. Com mais ampliação observa-se o arranjo hexagonal semelhante a um “favo de mel”, característico destes materiais mesoporosos.

Na Figura 3.22, representam-se as imagens dos restantes materiais do tipo **MCM-41** com as nanopartículas de TiO_2 .

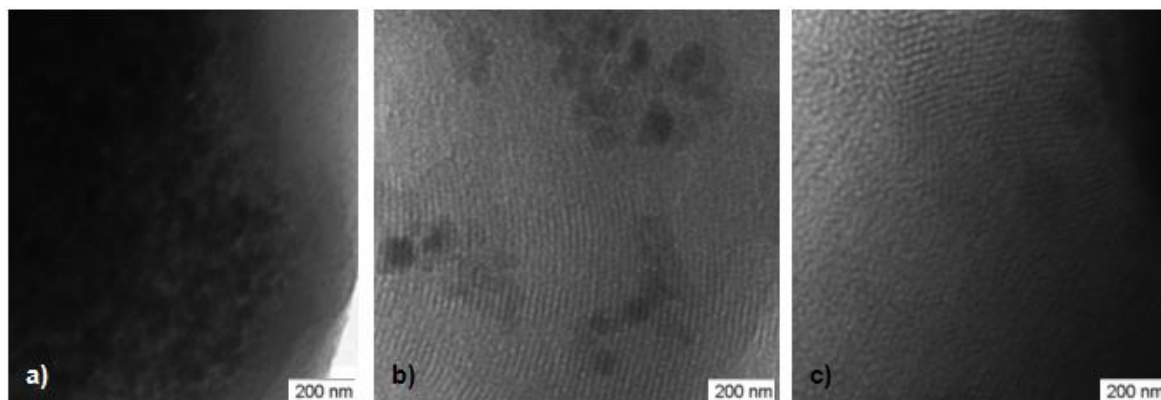


Figura 3.22 - Imagens TEM: a) MCMTi300, b) MCMTi(5:95)EtOH e c) MCMTi(5:95).

Em a) está representado o **MCMTi300** com a incorporação mássica de titânio de (50:50), onde são visíveis aglomerados de nanopartículas no material (pontos escuros na imagem), verificando-se que estas não ficam dispersas na matriz do material. Este resultado é concordante com os resultados obtidos na caracterização textural que indicam uma diminuição do volume de poros e da área específica de BET (Tabela 2.3) sugerindo a existência de aglomerados.

Comparando as imagens b) e c), observa-se que ao dissolver as nanopartículas em etanol (imagem b)) parece favorecer-se a dispersão na matriz.

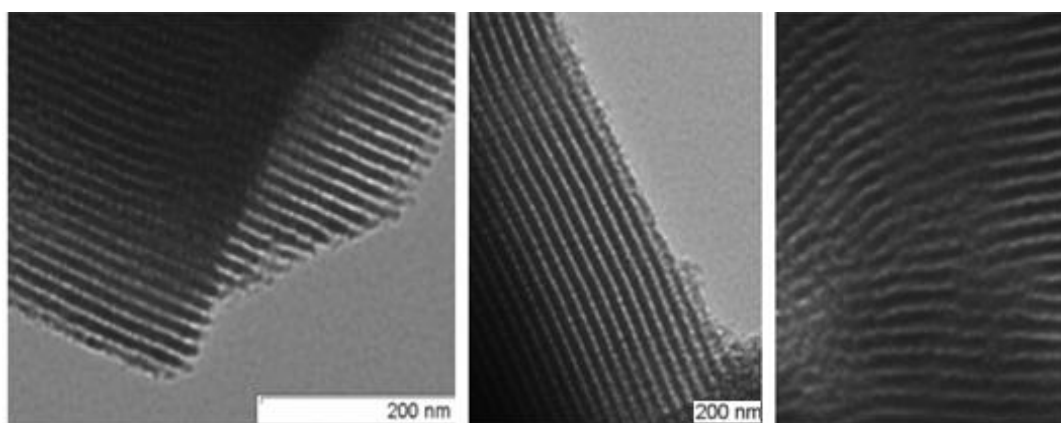
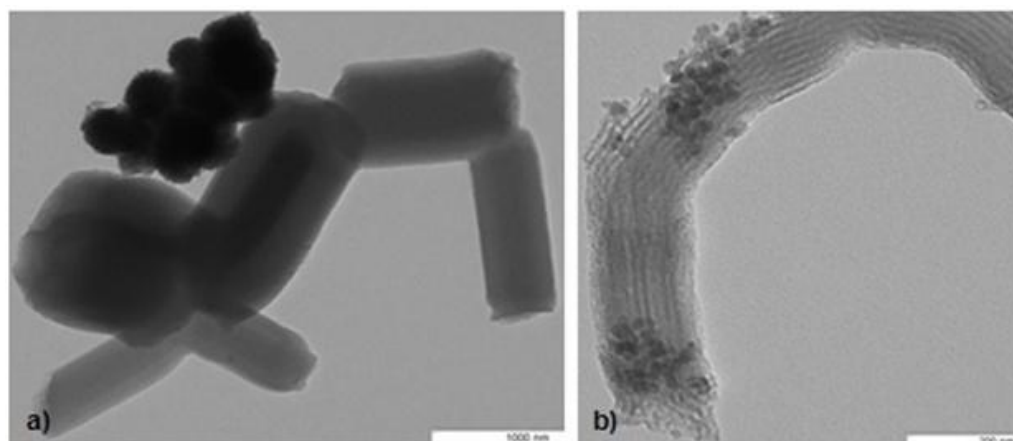


Figura 3.23 - Imagens TEM do SBA-15.

A Figura 3.23 representa as imagens obtidas para o **SBA-15**. As imagens TEM do **SBA-15** mostram nitidamente os canais cilíndricos extremamente ordenados ^[31]. Para uma mesma escala (200 nm), ao comparar-se com a imagem obtida para o **MCM-41** (Figura 3.21), verifica-se que o **SBA-15** apresenta poros maiores e possui um aspecto mais “robusto”, o devido à maior espessura das paredes de sílica ^[12,13].

Os canais apresentam forma hexagonal, tal como o verificado para os canais do **MCM-41**. Confirmando-se a presença de poros com estrutura hexagonal.



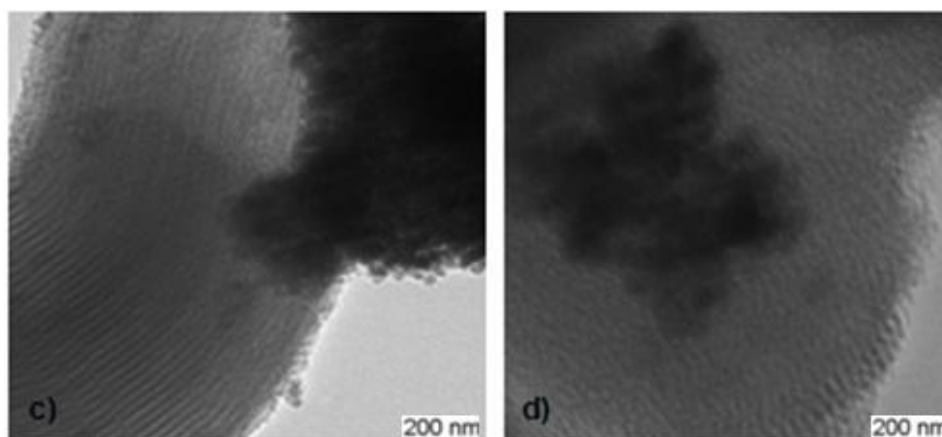


Figura 3.24 - Imagens TEM de: a) e b) SBATi300, c)SBATi400 e d)SBATi500.

As imagens a) e b) da Figura 3.24, representam as amostras de **SBA-15** com integração das nanopartículas de TiO_2 na proporção TiO_2/TEOS de 50:50. Na imagem apresentada em a), observa-se um aglomerado de nanopartículas de TiO_2 “separado” da matriz. Analisando a imagem b), verifica-se que há zonas do material onde as nanopartículas estão dispersas, no entanto, não se pode garantir que nestes materiais há uma dispersão uniforme das nanopartículas. Comparando as imagens c) e d), não se verifica maior dispersão com o aumento da temperatura de calcinação das nanopartículas de TiO_2 .

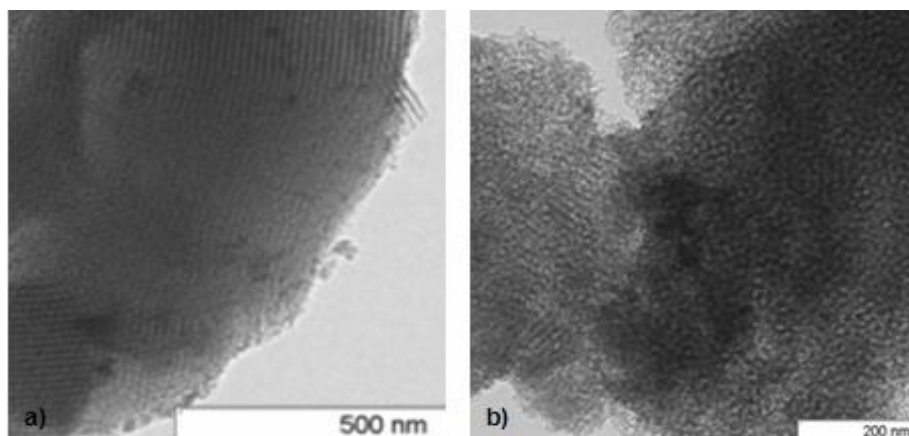


Figura 3.25 - Imagens TEM: a) SBATi(5:95) e b) SBATi(5:95)EtOH.

Na Figura 3.25, apresentam-se os materiais **SBA-15** com incorporação de nanopartículas na proporção mássica TiO_2/TEOS de (5:95). Em b) as nanopartículas foram dissolvidas em etanol antes da sua incorporação na matriz de sílica, verifica-se a presença das mesmas nos poros do material e parece haver uma melhor dispersão das nanopartículas.

3.2 Adsorção dos flavílios

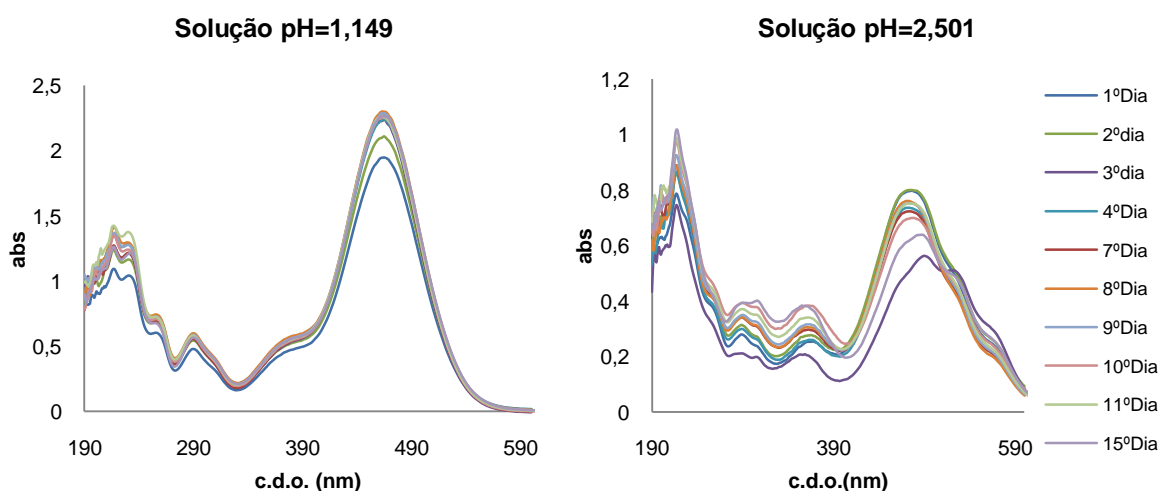
Os estudos de adsorção têm como objectivo estudar as transformações estruturais sofridas pelo flavílio em solução e quando adsorvido nas sílicas mesoporosas sintetizadas. Será também estudada a influência, nestas espécies, da presença de nanopartículas de TiO₂ nas sílicas mesoporosas.

3.2.1 Estabilidade a variações de pH

3.2.1.1 Perclorato de 3',4'- dihidroxiflavílio em solução

Como já foi referido anteriormente, quando em solução, os flavílios podem sofrer transformações estruturais em função do pH do meio. A valores de pH muito ácidos, a espécie mais estável é o catião flavílio e à medida que o pH vai aumentando, este dá origem à base quinoidal e às espécies menos coradas: hemicetal (B), *cis*-chalcona (Cc) e *trans*-chalcona (Ct) .

Na Figura 3.26 estão representados os espectros de absorção UV-Vis das soluções do perclorato de 3',4'- dihidroxiflavílio, para uma gama de pH entre 1,149 e 4,758. A estabilidade das soluções foi seguida durante 15 dias.



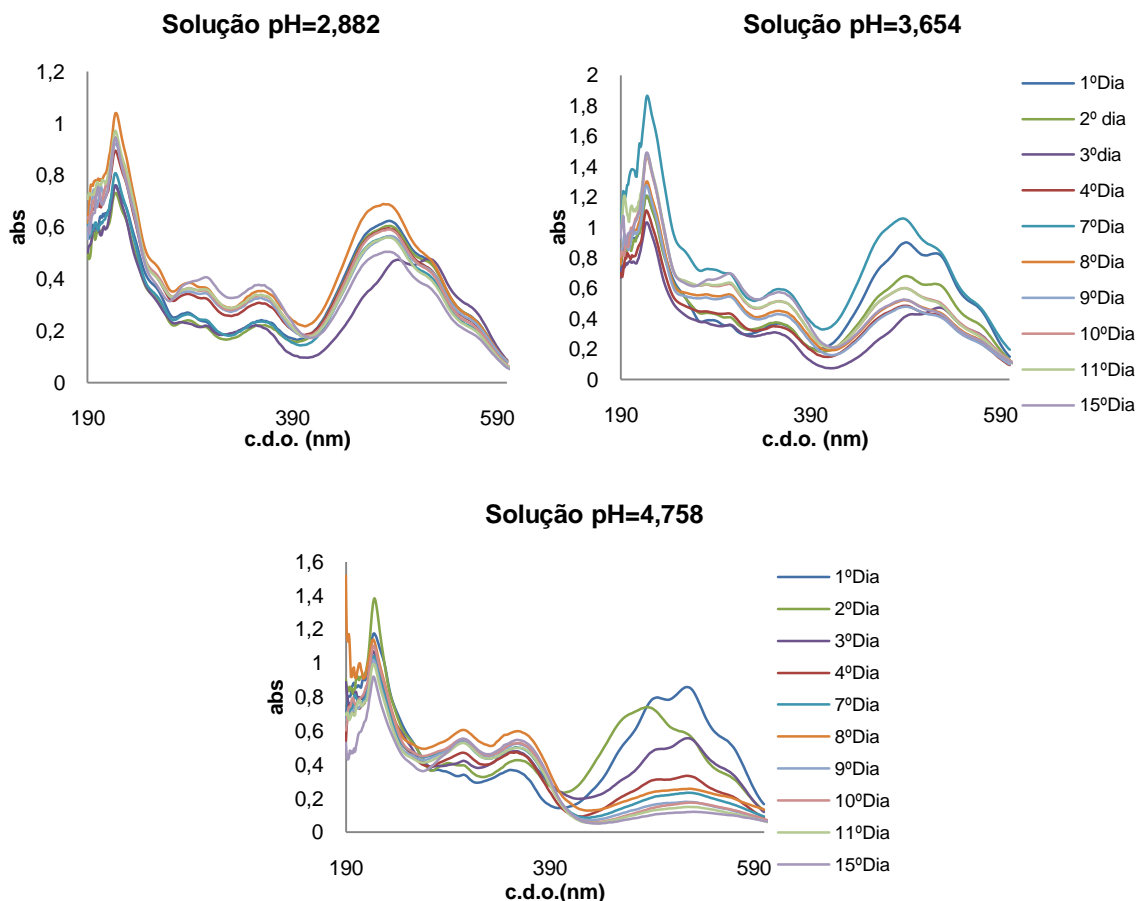


Figura 3.26 – Variação dos espectros de absorção do perclorato de 3',4'-dihidroxiavilíio, com o pH de 1 a 5, durante 15 dias.

Pelos espectros da Figura 3.26, observa-se que ao pH mais ácido (pH=1,149) a espécie predominante é o catião flavílio ($\lambda_{\text{máx}} = 463 \text{ nm}$), que apresenta cor avermelhada. Ainda a pH 1,149, as curvas de absorção obtidas são quase coincidentes, pelo que não se verifica o aparecimento de nenhuma nova banda. A solução mantém-se praticamente estável durante o período de 15 dias.

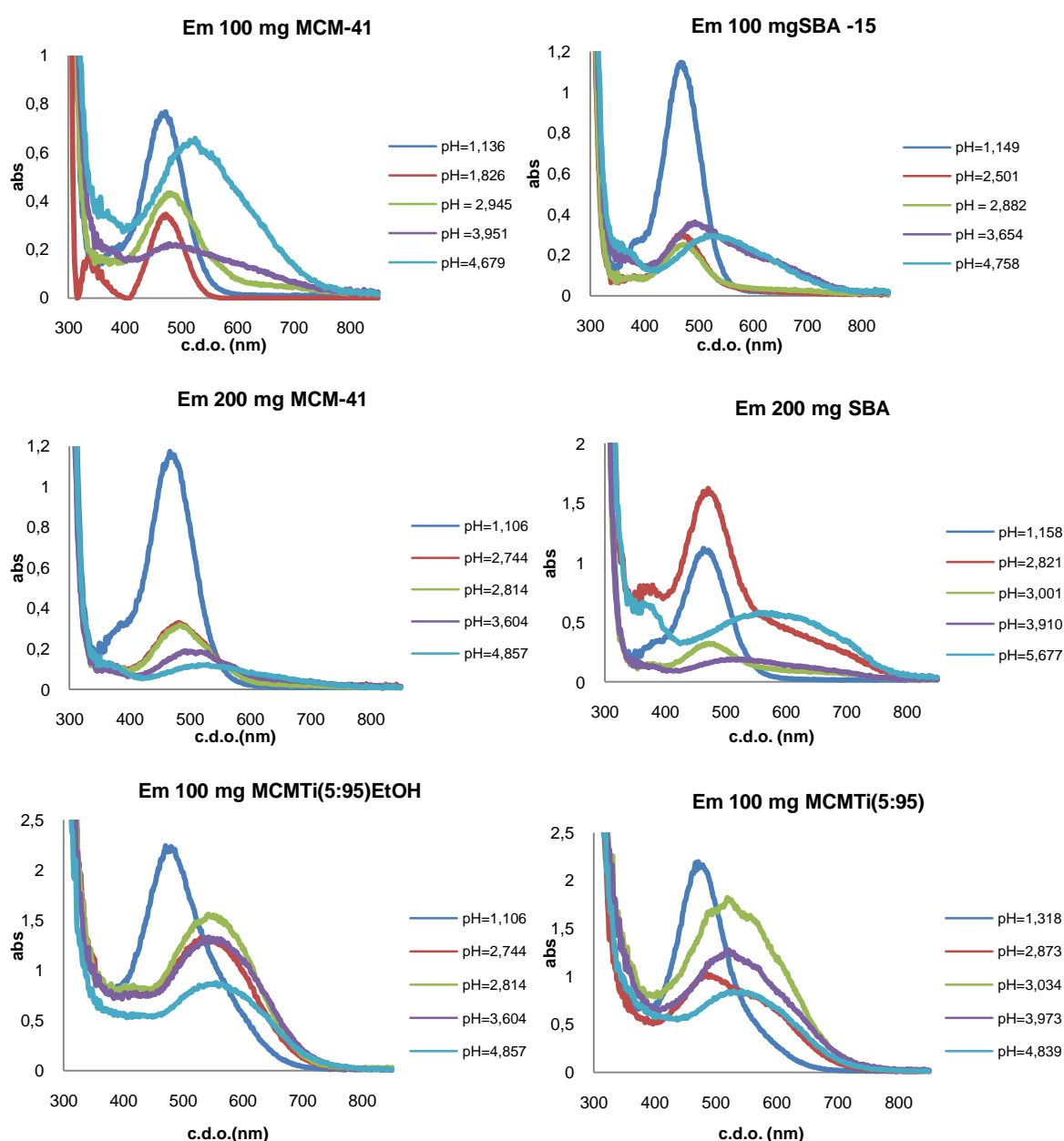
À medida que pH vai aumentando, observa-se uma diminuição na banda de absorção correspondente ao catião flavílio. A solução a pH 4,76 já não apresenta o pico correspondente ao catião flavílio mas sim uma nova banda, entre os 500 e os 530 nm, que está associada à base quinoidal.

De notar que, ao contrário da solução mais ácida que se apresentou estável ^[24] praticamente durante os 15 dias, à medida que se aumentou o pH verificou-se uma maior variação nas curvas de absorção, sobretudo nas correspondentes a maiores valores de pH. Estas variações espectrais correspondem à evolução do pré-equilíbrio entre **A**, **AH⁺**, **B** e **Cc**.

3.2.1.2 Perclorato de 3',4'- dihidroxiflavílio adsorvido nas sílicas mesoporosas

Estas soluções ficam, protegidas da luz, durante 3 dias até se atingir o equilíbrio antes do contacto com as sílicas mesoporosas sintetizadas. Após a junção das soluções aos sólidos, esta mistura é mantida sob agitação, no escuro, durante 3 dias promovendo-se deste modo o equilíbrio de adsorção. Através de centrifugação separa-se a solução do sólido obtido e após secagem do sólido na linha vácuo, traçam-se os espectros de reflectância difusa.

Os resultados obtidos, para os diferentes valores de pH, apresentam-se na Figura 3.27.



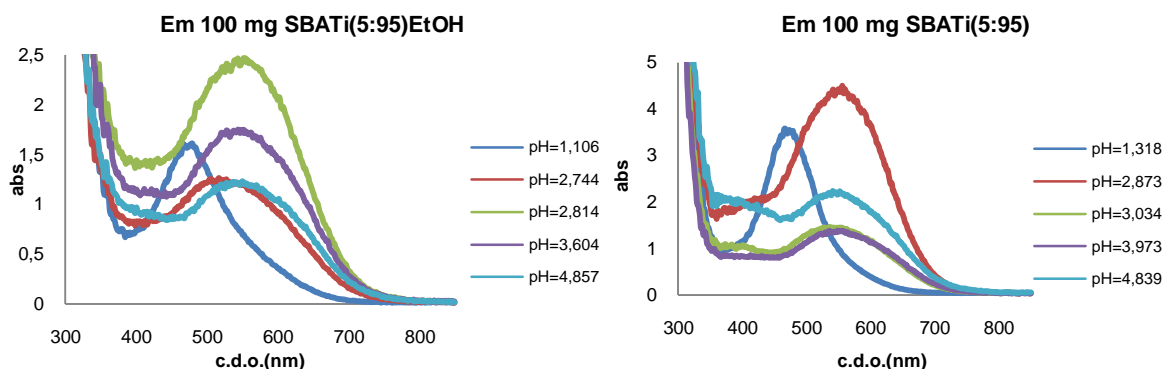


Figura 3.27 - Espectros de absorção do Perclorato de 3',4'-dihidroxi flavílio nos materiais sintetizados.

Sendo as amostras de material inicialmente brancas, pela simples observação visual das amostras após a adsorção, verificou-se que estas se apresentavam coradas, as respectivas cores encontram-se representadas na Tabela 3.7. Esta presença de corante é confirmada através dos espectros apresentados na Figura 3.27, onde é visível a adsorção das diferentes espécies nas sílicas mesoporosas.

Nos espectros obtidos para os materiais sem nanopartículas de TiO₂, verifica-se a adsorção do flavílio sob a forma de catião até pH aproximadamente 3, sendo esta a espécie predominante. Para os materiais com titânio, a adsorção sob a forma de catião flavílio apenas ocorre para valores de pH \approx 1, uma vez que a base quinoidal tem forte tendência para complexar com o titânio presente, reflectindo-se em termos espectrais num deslocamento da curva para valores de comprimento de onda correspondente à base quinoidal.

Na Tabela 3.3 apresentam-se os valores de comprimento de onda correspondentes aos picos de absorvância máximos, obtidos para o flavílio em solução e posteriormente adsorvido no sólido mesoporoso.

Tabela 3.3 – Comprimentos de onda correspondentes ao máximo de absorvância do perclorato de 3',4'-dihidroxi flavílio.

	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	
	pH \approx 1 (AH ⁺)	pH \approx 5 (A)
Solução	463	527
100 mg MCM-41	473	525
100 mg SBA-15	467	525
200 mg MCM-41	467	530
200 mg SBA-15	463	558
100 mg MCMTi(5:95)EtOH	471	556
100 mg MCMTi(5:95)	471	543
100 mg SBATi(5:95)EtOH	479	537
100 mg SBATi(5:95)	474	552

Analisando estes valores, verifica-se que o pico de máxima absorvância sofre um deslocamento para o vermelho (ou seja, para maiores comprimentos de onda) quando o flavílio está adsorvido no material, tanto para a adsorção do catião flavílio (**AH**⁺) como para a adsorção da base quinoidal (**A**). É conhecido que os flavílios apresentam desvios batocrômicos com a diminuição da polaridade do solvente ^[33], pelo que estes resultados indicam uma diminuição da polaridade no interior das cavidades da sílica. Desvios mais significativos, às vezes superiores a 30 nm são apresentados pelas sílicas com nanopartículas de TiO₂, significando que houve complexação do grupo catecol com o titânio ^[32].

Recorrendo à Lei de *Lambert-Beer* é possível determinar a quantidade de corante adsorvida em cada material. Sabendo a concentração de corante na solução e o valor da absorvância da mesma (no dia em que foi colocada em contacto com o material), ao comprimento de onda correspondente ao máximo do pico ($\lambda_{\text{máx}}$), determina-se ϵ . Com o valor de ϵ determinado e o valor de absorvância do sobrenadante para o mesmo comprimento de onda, calcula-se a concentração de flavílio no sobrenadante. Por diferença, obtém-se a quantidade de corante adsorvida por grama de adsorvente.

Na Tabela 3.4 apresentam-se os resultados dos cálculos realizados para determinar a quantidade adsorvida. Estes foram obtidos para as soluções a pH aproximadamente 1 e 5, determinando-se a quantidade de catião flavílio e de base quinoidal adsorvidas, respectivamente.

Tabela 3.4 - Quantidade de perclorato de 3',4'- dihidroxiflavílio por grama de adsorvente.

	pH	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Absorvância		m FV absorvido (mg FV/g adsorvente)
			Solução	Sobrenadante	
Em 100 mg MCM-41	1,136	465	1,6806	1,1334	6,50
	4,679	523	0,6605	0,3765	8,59
Em 100 mg SBA-15	1,149	463	2,2739	2,0686	1,80
	4,758	524	0,3355	0,1332	12,06
Em 200 mg MCM-41	1,106	464	1,9549	1,6541	1,53
	4,857	525	0,3098	0,1505	5,14
Em 200 mg SBA-15	1,158	461	1,876	1,3269	2,92
	5,677	528	0,3554	0,043	8,79
Em 100 mg MCMTi(5:95)EtOH	1,106	464	1,9549	1,1602	8,12
	4,857	525	0,3098	0,0854	14,48
Em 100 mg MCMTi(5:95)	1,318	463	1,9947	1,4568	5,39
	4,839	533	0,8166	0,0374	15,99
Em 100 mg SBATi(5:95)EtOH	1,158	461	1,9959	1,2299	7,67
	5,677	527	0,1937	0,0295	16,95
Em 100 mg SBATi(5:95)	1,158	461	1,876	1,3269	5,85
	5,677	528	0,3554	0,043	17,58

Da análise dos resultados, verifica-se que para todos os materiais usados, a base quinoidal adsorve mais do que o catião flavílio. Tal como o flavílio, a base quinoidal também pode estabelecer ligações de hidrogénio com os grupos silanol à superfície da sílica que contribui para a sua adsorção. No entanto, a base quinoidal é neutra e é provavelmente melhor adsorvida/solvatada pelas cavidade destas sílicas que são menos polares que o solvente de onde foram adsorvidas as espécies.

Para os materiais com nanopartículas de TiO₂, verifica-se uma ainda maior quantidade de base adsorvida, porque a base quinoidal apresenta um grupo catecol, ou seja uma molécula que apresenta dois hidroxilos adjacentes substituídos num anel aromático. Este tem tendência para complexar com o titânio presente na sílica, ocorrendo uma coordenação do ião metálico (no caso, Ti) com o grupo catecol da base quinoidal. Deste modo, ocorre adsorção química nestes sítios da sílica, onde existe titânio, de acordo com a Figura 3.28. Assim, a presença de grupos catecol permite a complexação do titânio pela base quinoidal ^[32].

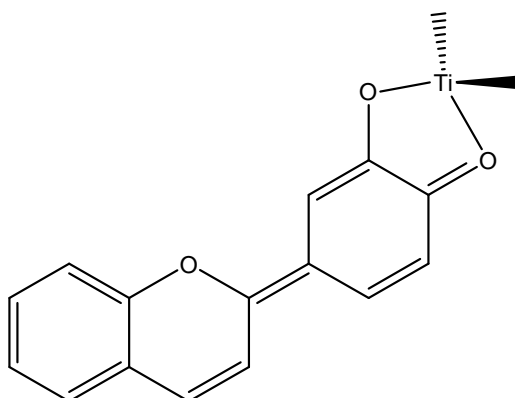


Figura 3.28 – Complexação do grupo catecol do perclorato de 3',4'-dihidroxiavilíio com o titânio.

De todos os materiais testados, a maior quantidade de corante adsorvido foi obtida para o flavílio na sua forma de base quinoidal (pH≈5,68) em 100 mg de **SBATi(5:95)**, cerca de 17,6 mg de flavílio por grama de material.

3.2.1.3 Cloreto de 7,8 – dihidroxiflavílio em solução

A abordagem feita para o cloreto de 7,8-dihidroxiflavílio é semelhante à descrita para o outro flavílio. Sendo assim, o acompanhamento das soluções foi feito durante 15 dias, para uma gama de pH entre 1 e 5.

Os espectros de absorção UV-Vis obtidos encontram-se na Figura 3.29.

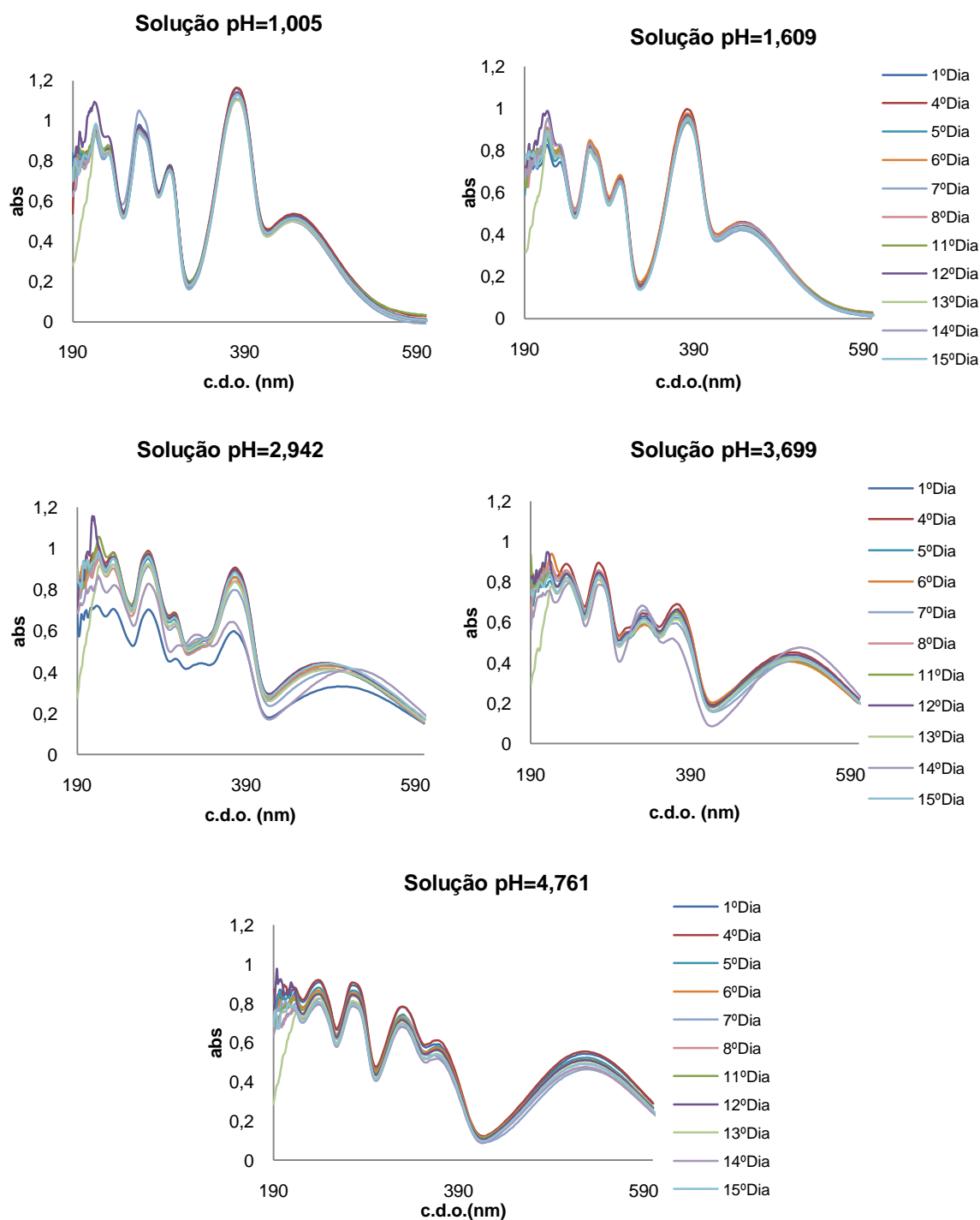


Figura 3.29 - Variação dos espectros de absorção do cloreto de 7,8 -dihidroxiflavílio, com o pH de 1 a 5, durante 15 dias.

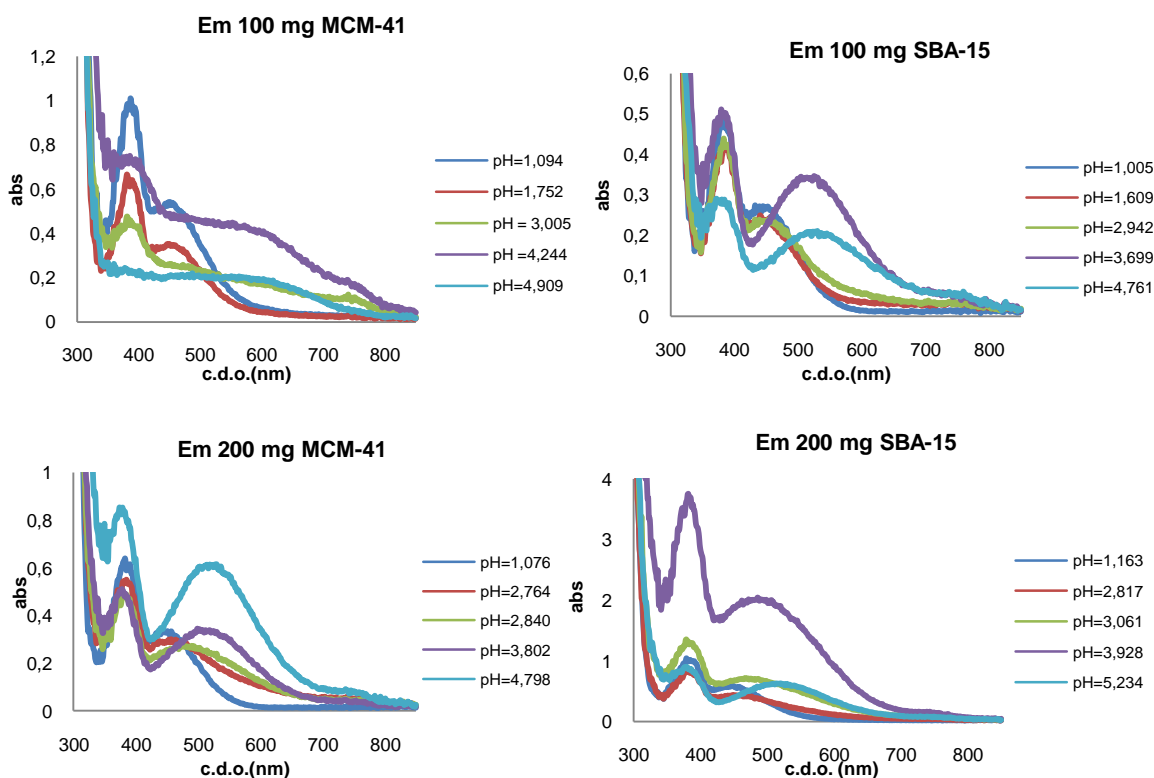
Analisando os espectros Figura 3.29, verifica-se que para valores de pH suficientemente ácidos é visível uma banda de absorção característica do catião flavílio ($\lambda_{\text{máx}} = 382 \text{ nm}$) que decresce à medida que o pH aumenta, dando origem a uma outra banda, a valores de comprimento de onda entre os 500 e 530 nm. Esta banda está associada à base quinoidal formada através da perda de protão [24]. Assim, no espectro da solução de pH 4,76 já não é visível o pico de absorção correspondente a AH^+ , observando-se um aumento na banda de absorção da base quinoidal, quando comparado com os restantes espectros.

Não é visível em nenhum dos espectros uma variação significativa com o tempo, pelo que as soluções se mantêm estáveis durante 15 dias. De facto, flavílios com grupo hidroxilo na posição 7 têm uma barreira de isomerização *cis-trans* baixa, pelo que atingem o equilíbrio termodinâmico num curto espaço de tempo, geralmente em menos de um dia.

3.2.1.4 Cloreto de 7,8 – dihidroxiflavílio adsorvido nas sílicas mesoporosas

A adsorção dos flavílios nos diferentes materiais foi confirmada pelos espectros de reflectância difusa dos sólidos, provando-se a existência de corantes adsorvidos.

Os espectros obtidos apresentam-se na Figura 3.30.



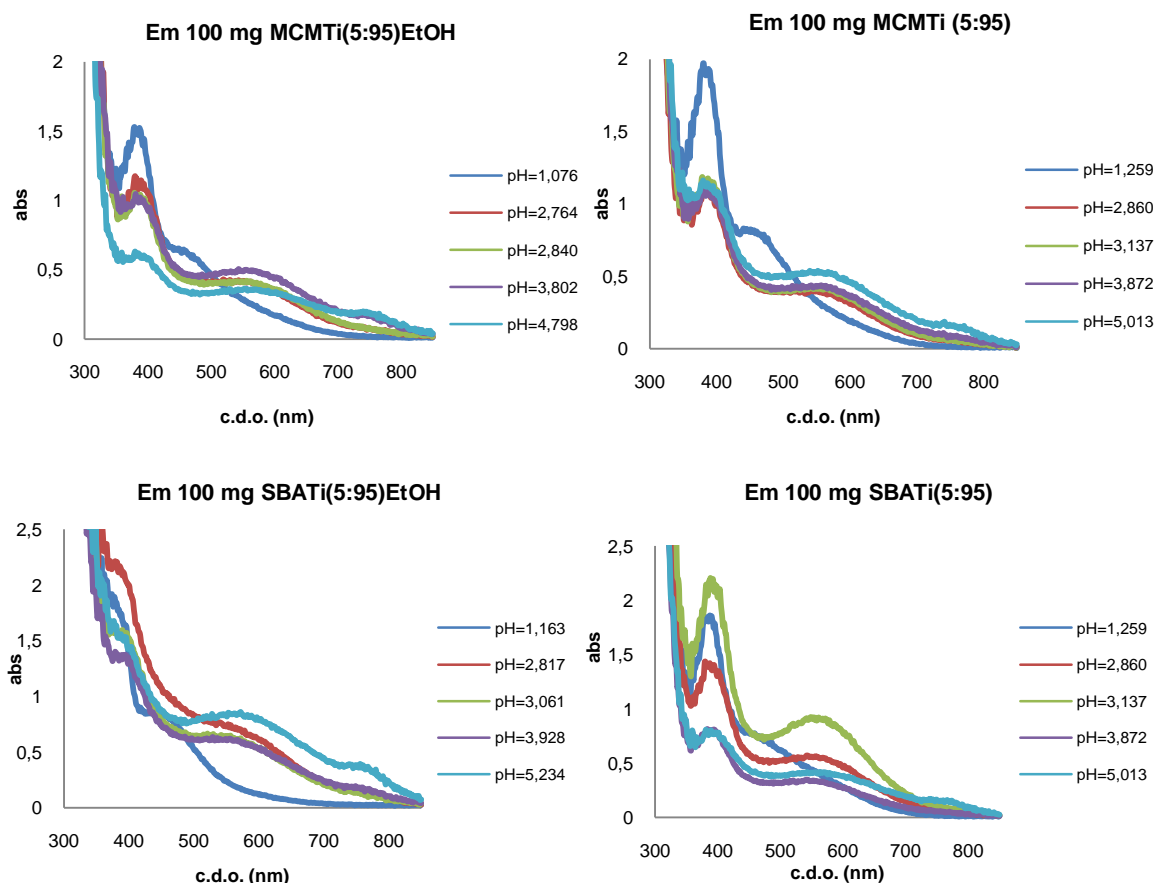


Figura 3.30 - Espectros de absorção do cloreto de 7,8 - dihidroxiflavílio nos materiais sintetizados.

Analisando os espectros da Figura 3.30, observa-se que o corante mantém as suas espécies quando está adsorvido nos materiais mesoporosos. Assim, a pH muito ácido a adsorção é sobretudo do **AH⁺** e à medida que aumenta o pH a espécie mais adsorvida é a base quinoidal (**A**), como já era esperado.

Surgem por vezes ligeiras diferenças nos espectros, nomeadamente nas curvas obtidas. Esta diferença pode dever-se ao método de obtenção dos espectros, pois as amostras de sólido podem não se encontrar completamente uniformes quando se traça o respectivo espectro. Deste modo, uma pequena variação na colocação no porta-amostras poderá provocar estas diferenças.

Na Tabela 3.5 apresentam-se os valores de comprimento de onda correspondentes aos picos de absorvância máximos para o flavílio em solução e adsorvido no material mesoporoso.

Tabela 3.5 - Comprimentos de onda correspondentes ao máximo de absorvância do cloreto de 7,8-dihidroxiflavílio

Solução	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	
	pH = 1 (AH ⁺)	pH = 5 (A)
Solução	382	528
100 mg MCM-41	386	563
100 mg SBA-15	383	530
200 mg MCM-41	383	537
200 mg SBA-15	379	530
100 mg MCMTi(5:95)EtOH	387	557
100 mg MCMTi(5:95)	382	552
100 mg SBATi(5:95)EtOH	378	553
100 mg SBATi(5:95)	387	557

Pelos resultados da Tabela 3.5, verifica-se um deslocamento para valores superiores do valor de comprimento de onda correspondente ao pico de absorvância máxima, sobretudo no caso da adsorção da base quinoidal. Este facto pode estar relacionado com a complexação do grupo catecol presente na base quinoidal com o titânio presente na mesoestrutura.

Tal como para o outro flavílio, também para o cloreto de 7,8 – dihidroxiflavílio foram calculadas as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente, recorrendo à Lei de *Lambert-Beer*. Os resultados apresentam-se na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Quantidade de cloreto de 7,8- dihidroxiflavílio por grama de adsorvente.

	pH	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Absorvância		m FV absorvido (mg FV/g adsorvente)
			Solução	Sobrenadante	
Em 100 mg MCM-41	1,094	382	0,8932	0,5148	7,99
	4,909	528	0,087	0,0293	12,98
Em 100 mg SBA-15	1,005	380	1,1659	1,0266	1,65
	4,761	527	0,555	0,3918	5,28
Em 200 mg MCM-41	1,076	380	1,0904	0,8311	2,06
	4,798	526	0,5787	0,2976	4,64
Em 200 mg SBA-15	1,163	380	1,0392	1,004	0,35
	5,234	532	0,5092	0,3855	2,11
Em 100 mg MCMTi(5:95)EtOH	1,076	389	1,0904	0,4701	11,01
	4,798	526	0,5787	0,192	13,08
Em 100 mg MCMTi(5:95)	1,259	381	1,0267	0,4638	10,58
	5,013	528	0,4351	0,1626	12,21
Em 100 mg SBATi(5:95)EtOH	1,163	380	1,0392	0,7995	3,96
	5,234	532	0,5092	0,2582	9,43
Em 100 mg SBATi(5:95)	1,259	382	1,0267	0,4481	10,90
	5,013	528	0,4351	0,0741	16,45















































































Analisando os resultados obtidos, verifica-se que as quantidades de corante adsorvido são mais elevadas para maiores valores de pH, correspondente ao flavílio na forma de base quinoidal. Comparando os materiais, verifica-se que de um modo geral, a presença de nanopartículas de TiO₂ na estrutura porosa, promove uma maior adsorção de flavílio no material, pois obtêm-se, para estes casos maiores quantidades de corante adsorvido. Este facto pode ser explicado pela tendência de o grupo catecol da base quinoidal complexar com o titânio presente na matriz o material mesoporoso. Deste modo, ocorre uma adsorção química nestes sítios da sílica, onde aparece o titânio.

De todos os materiais estudados, o que apresentou uma maior quantidade de corante adsorvido foi o **SBATi(5:95)**, cerca de 16,45mg de flavílio por grama de adsorvente. Também o perclorato de 3',4'-dihidroxiflavílio é mais adsorvido no **SBATi(5:95)**.

Na Tabela 3.7, está representada a evolução das cores a vários pH para todos os materiais usados na adsorção dos dois corantes.

A “olho nú” nota-se, de um modo geral, que as cores apresentadas pelo perclorato de 3',4'-dihidroxiflavílio são mais fortes que as do cloreto de 7,8-dihidroxiflavílio. Observa-se também uma variação das cores, para o mesmo corante, conforme este esteja adsorvido nos materiais sem ou com nanopartículas de TiO₂. Na presença de nanopartículas observa-se um tom mais carregado, mais forte do que na ausência das mesmas.

Tabela 3.7 - Amostras dos dois corantes adsorvidos nos diferentes materiais.

Perclorato de 3',4'- dihidroxiflavílio					Cloreto de 7,8-dihidroxiflavílio				
Adsorvido em 100 mg de MCM-41									
1,136	1,826	2,945	3,951	4,679	1,094	1,752	3,005	4,244	4,909
									
Adsorvido em 100 mg de SBA-15									
1,149	2,501	2,882	3,654	4,758	1,005	1,609	2,942	3,699	4,761
									
Adsorvido em 200 mg de MCM-41									
1,106	2,744	2,814	3,604	4,857	1,076	2,764	2,804	3,802	4,798
									
Adsorvido em 200 mg de SBA-15									
1,158	2,821	3,001	3,910	5,677	1,163	2,817	3,061	3,928	5,234
									
Adsorvido em 100 mg de MCMTi(5:95)EtOH									
1,106	2,744	2,814	3,604	4,857	1,076	2,764	2,804	3,802	4,798
									
Adsorvido em 100 mg de MCMTi(5:95)									
1,318	2,873	3,034	3,973	4,839	1,259	2,860	3,137	3,872	5,013
									
Adsorvido em 100 mg de SBATi(5:95)EtOH									
1,158	2,821	3,001	3,910	5,677	1,163	2,817	3,061	3,928	5,234
									
Adsorvido em 100 mg SBATi(5:95)									
1,318	2,873	3,034	3,973	4,839	1,259	2,860	3,137	3,872	5,013
									

3.2.2 Estabilidade térmica

Neste tópico pretende-se estudar a estabilidade do corante adsorvido no material quando submetido a um aumento de temperatura. As amostras são colocadas numa estufa, a 70°C ($\pm 5^\circ\text{C}$), durante um período total de 7 dias, sendo o acompanhamento do comportamento realizado nos dias 2, 5 e 7.

3.2.2.1 Perclorato de 3',4'-dihidroxi flavílio

Na Figura 3.31 são visíveis as diferenças, ao nível da cor, apresentadas pelas amostras (para pH aproximadamente 1), no dia em que foram colocadas na estufa e após 7 dias a 70°C.

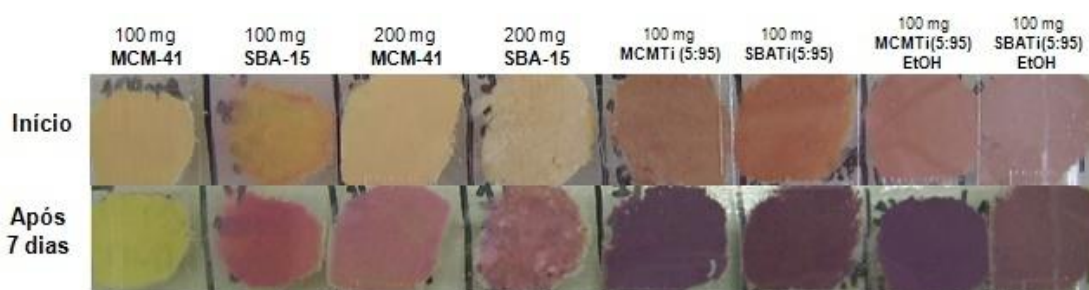


Figura 3.31 – Amostras de perclorato de 3',4'-dihidroxi flavílio a pH ≈ 1 antes e depois do tratamento térmico.

Pela simples observação das amostras, parece haver uma intensificação da cor apresentada pelas mesmas no final do tratamento térmico.

Para as amostras a um valor de pH mais elevado (≈ 5), as diferenças observadas apresentam-se na Figura 3.32.

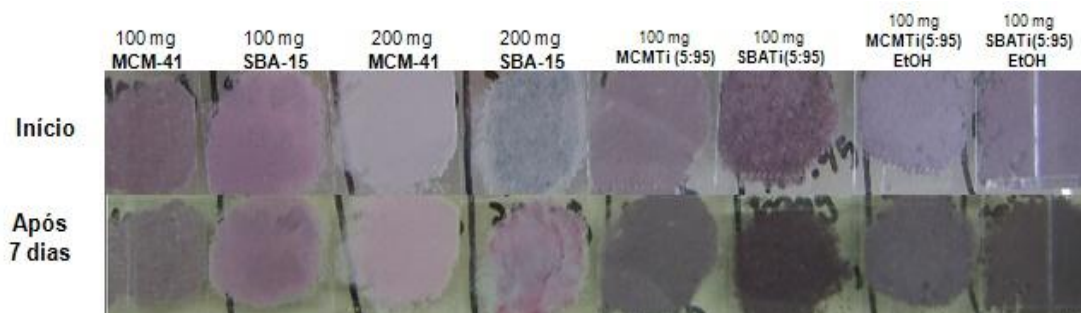
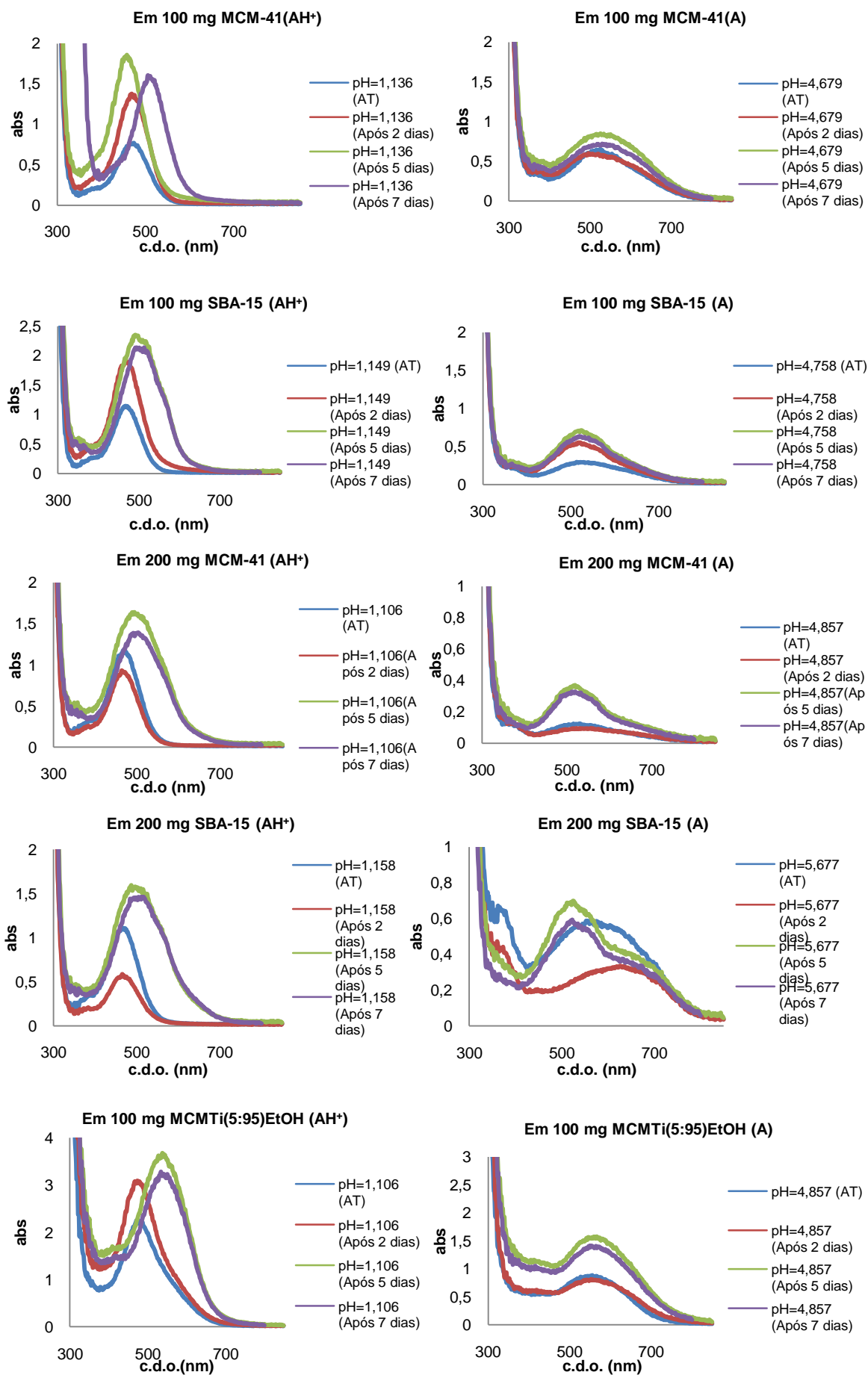


Figura 3.32 - Amostras de Perclorato de 3',4'-dihidroxi flavílio a pH ≈ 5 antes e depois do tratamento térmico.

No decorrer deste estudo foram traçados os espectros de reflectância das amostras, para deste modo acompanhar as possíveis transformações nas amostras, provocadas pelo aumento da temperatura. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 3.33.



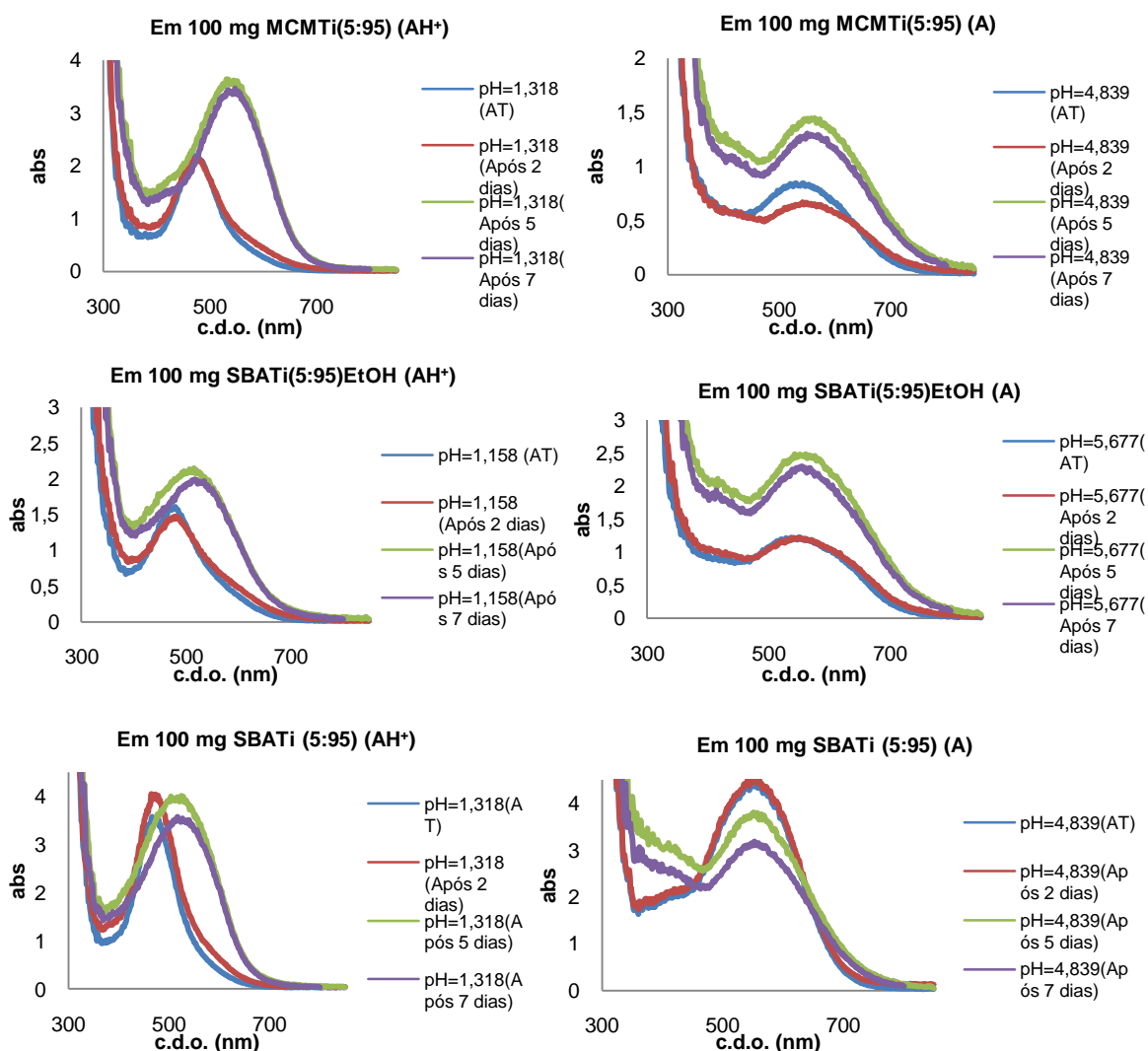


Figura 3.33 - Espectros de absorção das amostras de perclorato de 3',4'-dihidroxi-flavílio, ao longo do estudo térmico

Analisando os espectros apresentados, verifica-se que há um aumento do valor de absorvância e um desvio do máximo de absorvância para o vermelho com o tempo de permanência a 70°C. A variação estabiliza ao fim de cerca de dois dias a essa temperatura. Este facto pode estar associado à eventual evaporação de algum solvente que ainda estivesse na estrutura mesoporosa e ao ser eliminado, devido ao aumento da temperatura, leva a uma agregação do flavílio. Esta agregação é normalmente acompanhada por desvios batocrômicos e por um alargamento na banda de absorção [33]. No caso da base quinoidal (pH≈5) verifica-se apenas um aumento da absorvância.

3.2.2.2 Cloreto de 7,8 – dihidroxiflavílio

As diferenças apresentadas para a cor do cloreto de 7,8-dihidroxiflavílio adsorvido nos diferentes materiais, apresentam-se nas figuras 3.34 e 3.35.

Para as amostras de pH≈1:

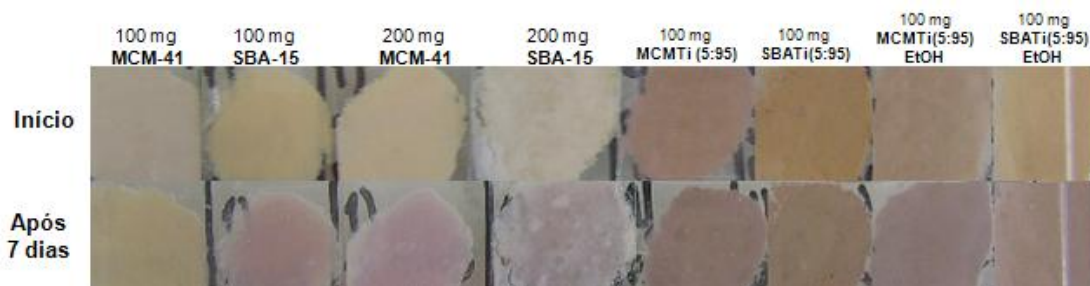


Figura 3.34 - Amostras de cloreto de 7,8-dihidroxiflavílio a pH ≈ 1 antes e depois do tratamento térmico.

Para as amostras de pH≈5:

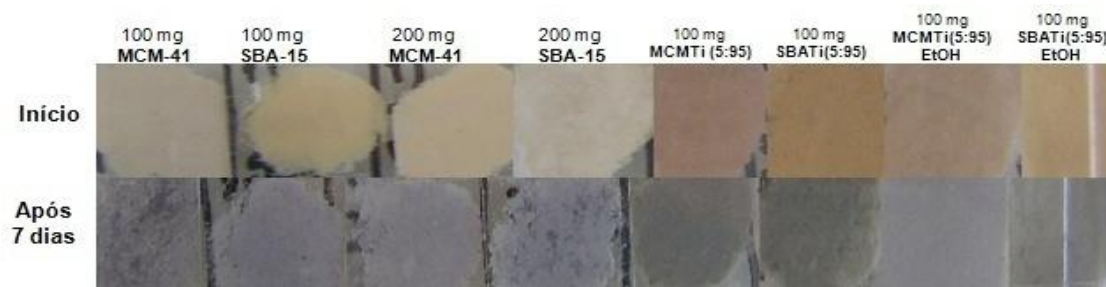
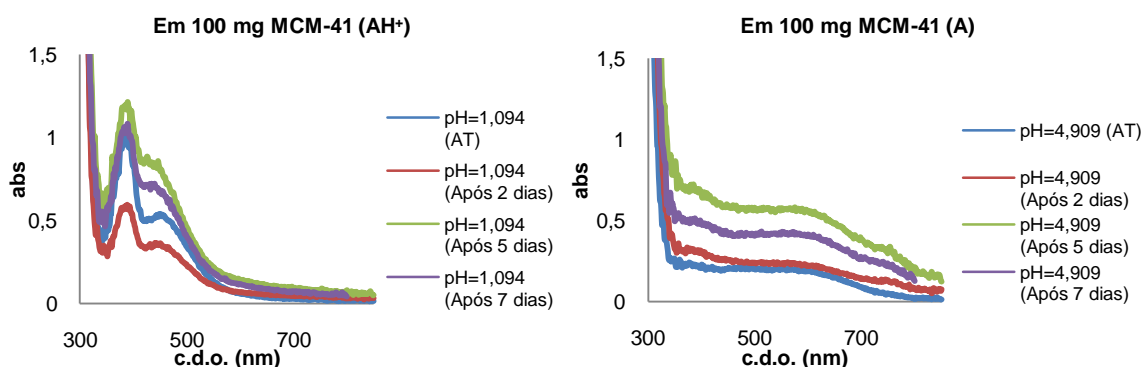
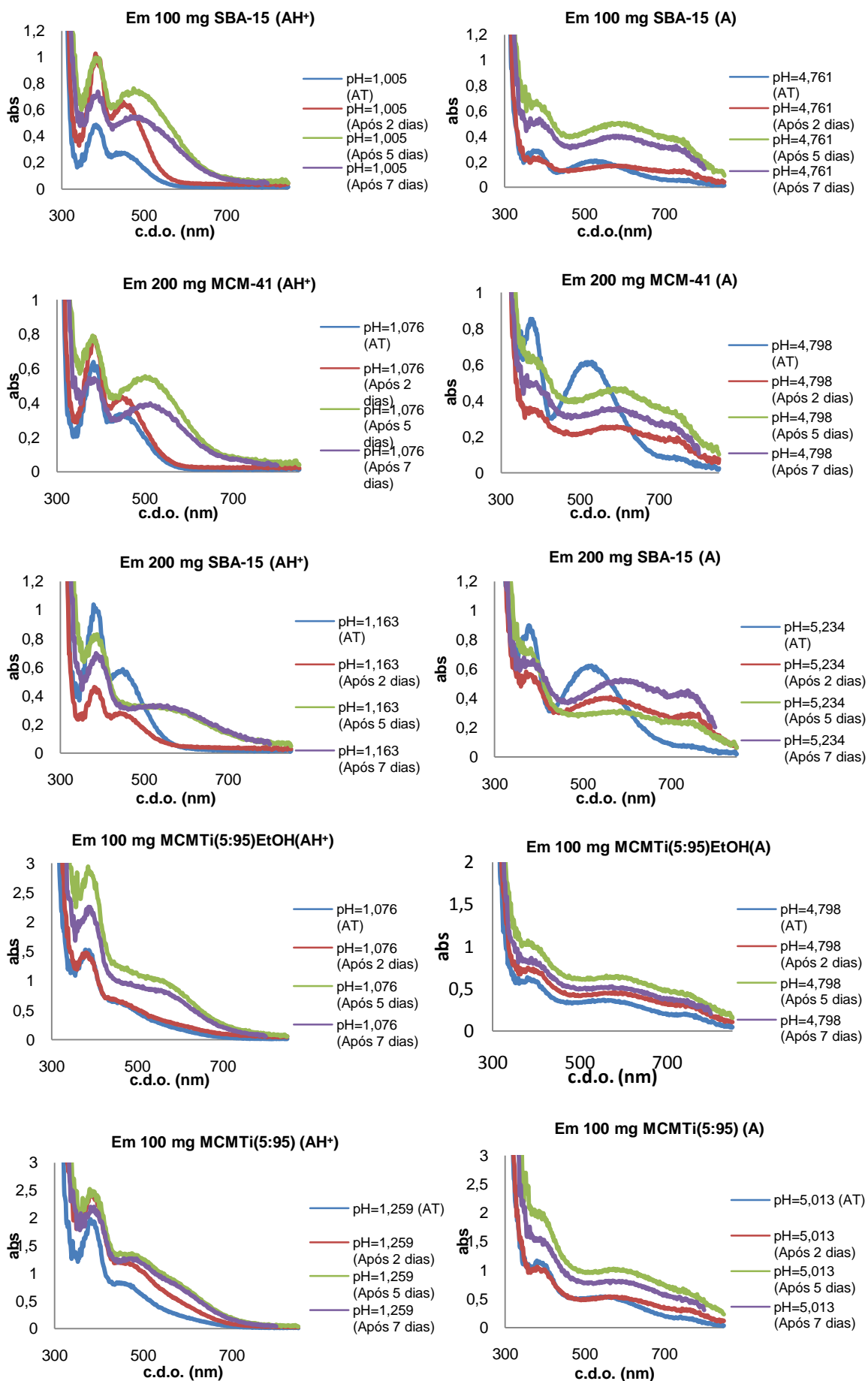


Figura 3.35 - Amostras de cloreto de 7,8-dihidroxiflavílio a pH ≈ 5 antes e depois do tratamento térmico.

À vista desarmada, verifica-se que os sólidos não perdem a cor após permanecerem 7 dias a 70°C.

Para estudar o comportamento das moléculas e de modo a acompanhar a evolução das espécies com o aumento da temperatura, foram traçados ao dia 2, 5 e 7. Na Figura 3.36 apresentam-se os espectros obtidos.





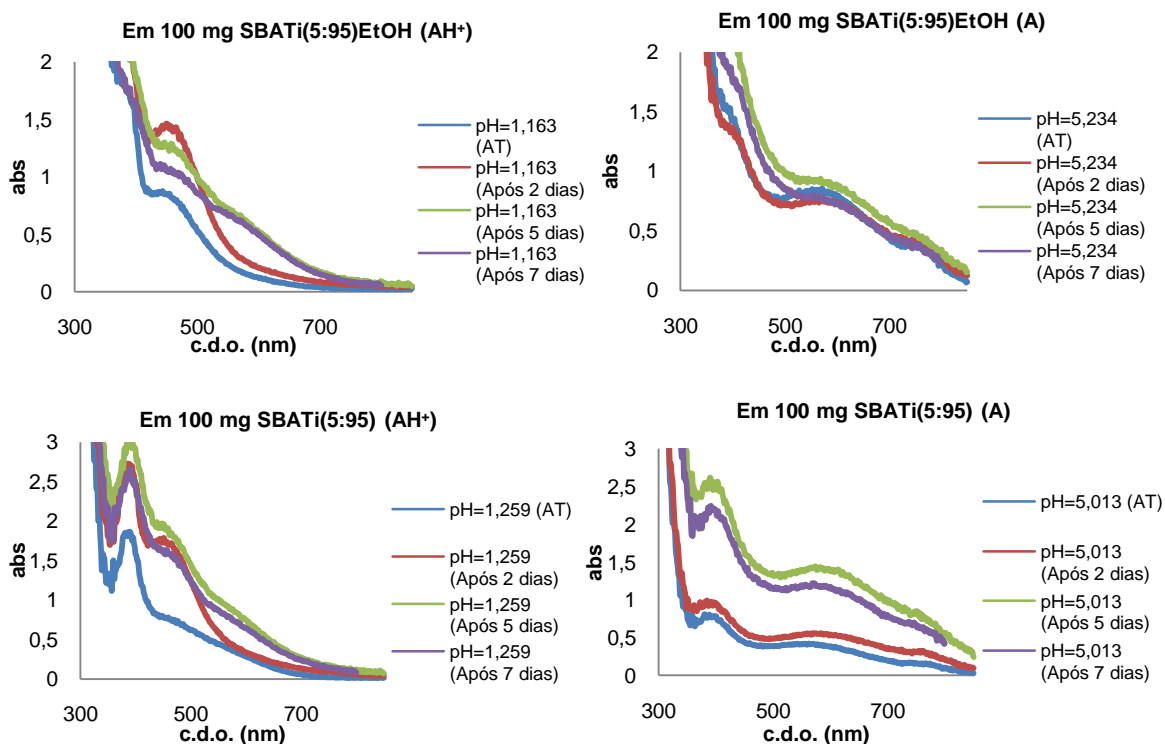


Figura 3.36 – Espectros de absorção das amostras de cloreto de 7,8-dihidroxi flavílio no decorrer do ensaio térmico.

À semelhança do verificado para o perclorato de 3',4'-dihidroxi flavílio, também para este corante, todas as curvas de absorção traçadas após o início do tratamento térmico registam um aumento em relação à traçada antes do tratamento. Este aumento pode ser explicado por um eventual desaparecimento de algum solvente ainda presente nas amostras.

Para as amostras a pH mais ácido, verifica-se que o pico de absorção correspondente ao catião flavílio se mantém, pelo que esta espécie é estável ao aumento de temperatura durante 7 dias.

Para o corante adsorvido em 200 mg **MCM-41** e 200 mg **SBA-15**, a pH≈5, verifica-se que a banda de absorção correspondente à base quinoidal antes do tratamento sofre um deslocamento para o vermelho com o aumento da temperatura.

3.2.3 Estabilidade à luz

Com o objectivo de estudar a estabilidade à luz apresentada pelos corantes adsorvidos nos materiais, foi realizado um ensaio de irradiação. Durante este ensaio, todas as amostras são continuamente irradiadas com uma lâmpada UV-Vis durante um período de 6h.

3.2.3.1 Perclorato de 3',4'-dihidroxi flavílio

Nas figuras 3.37 e 3.38, encontram-se as imagens, do antes e do depois da irradiação, das amostras usadas. Na parte superior da figura observa-se o aspecto das amostras antes da irradiação e na parte inferior no fim do ensaio. Algumas amostras a $\text{pH} \approx 2$, nomeadamente as de **SBA-15** apresentam uma auréola exterior.

A Figura 3.37, diz respeito às amostras a $\text{pH} \approx 2$.

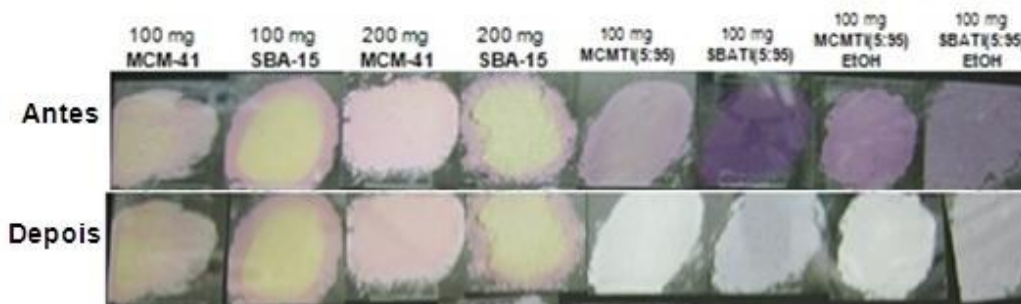


Figura 3.37 - Amostras de perclorato de 3',4'-dihidroxi flavílio ($\text{pH} \approx 2$) antes e depois da irradiação.

Na Figura 3.38, estão representadas as amostras a $\text{pH} \approx 4$.

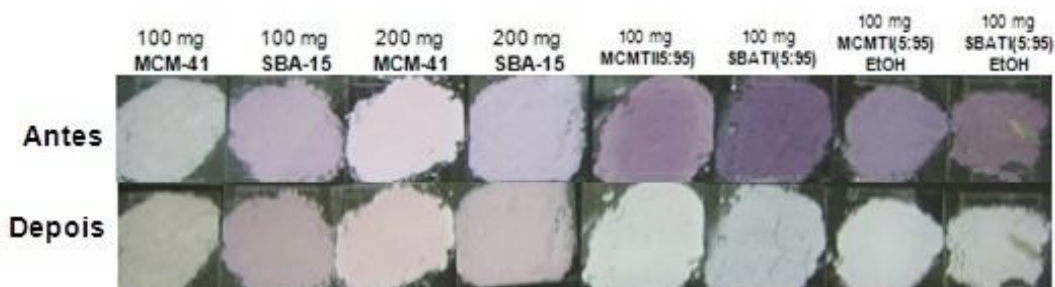


Figura 3.38 - Amostras de perclorato de 3',4'-dihidroxi flavílio ($\text{pH} \approx 4$) antes e depois da irradiação.

Comparando as duas imagens, verifica-se uma diferença entre as amostras cujo material não possui nanopartículas de TiO_2 e as que possuem. No primeiro caso há uma variação mínima de cor, como comprovam os espectros da Figura 3.39. No segundo caso, as

amostras antes do ensaio apresentavam uma cor “roxo forte” e após a irradiação ficaram com um tom cinzento claro.

Na Figura 3.39 apresentam-se os espectros que descrevem o comportamento do corante adsorvido na sílica mesoporosas, antes e depois da irradiação. A série de dados com cor azul corresponde ao corante antes da irradiação (AI) e a vermelha corresponde ao mesmo após sofrer a irradiação durante 6h (DI).

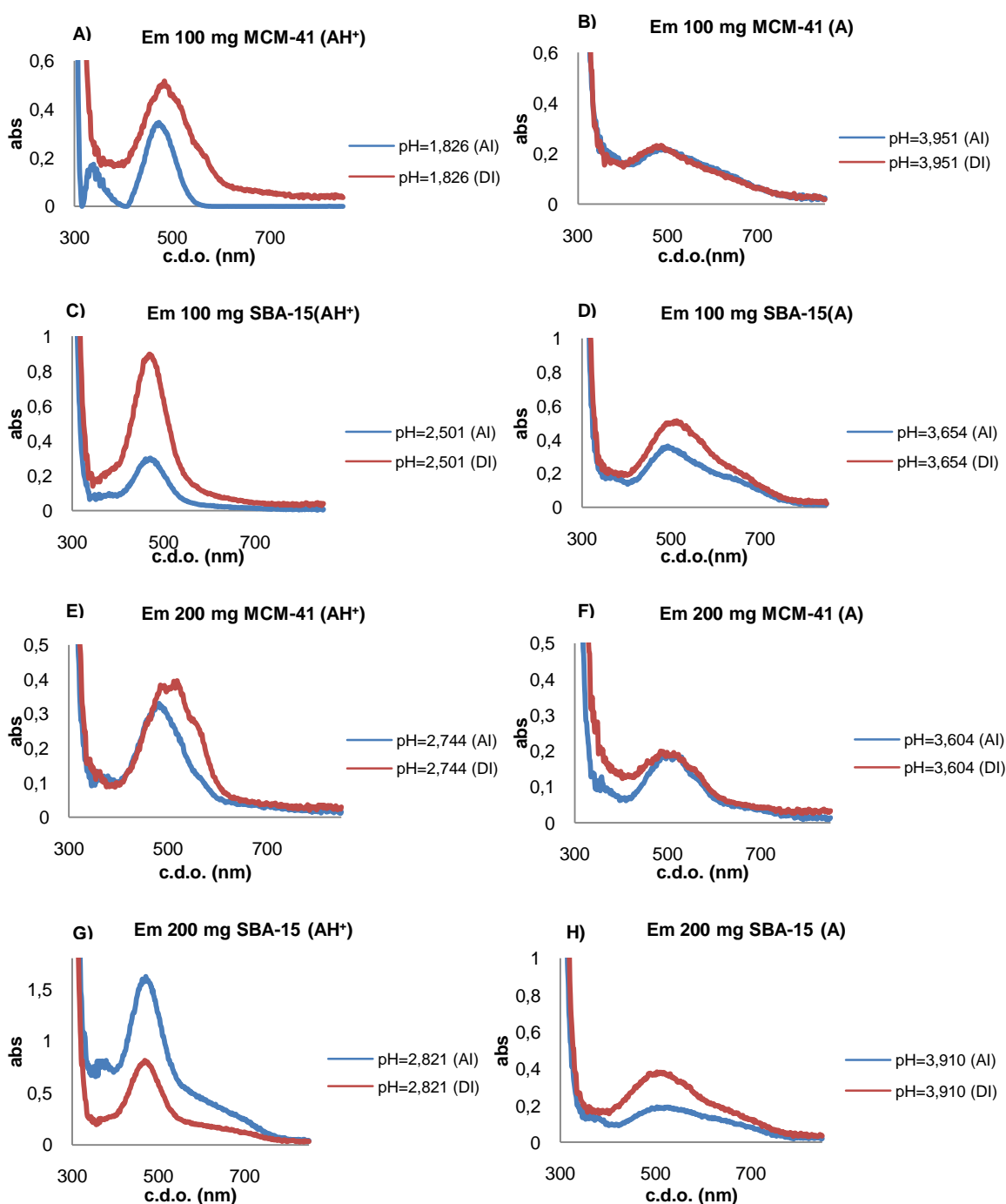
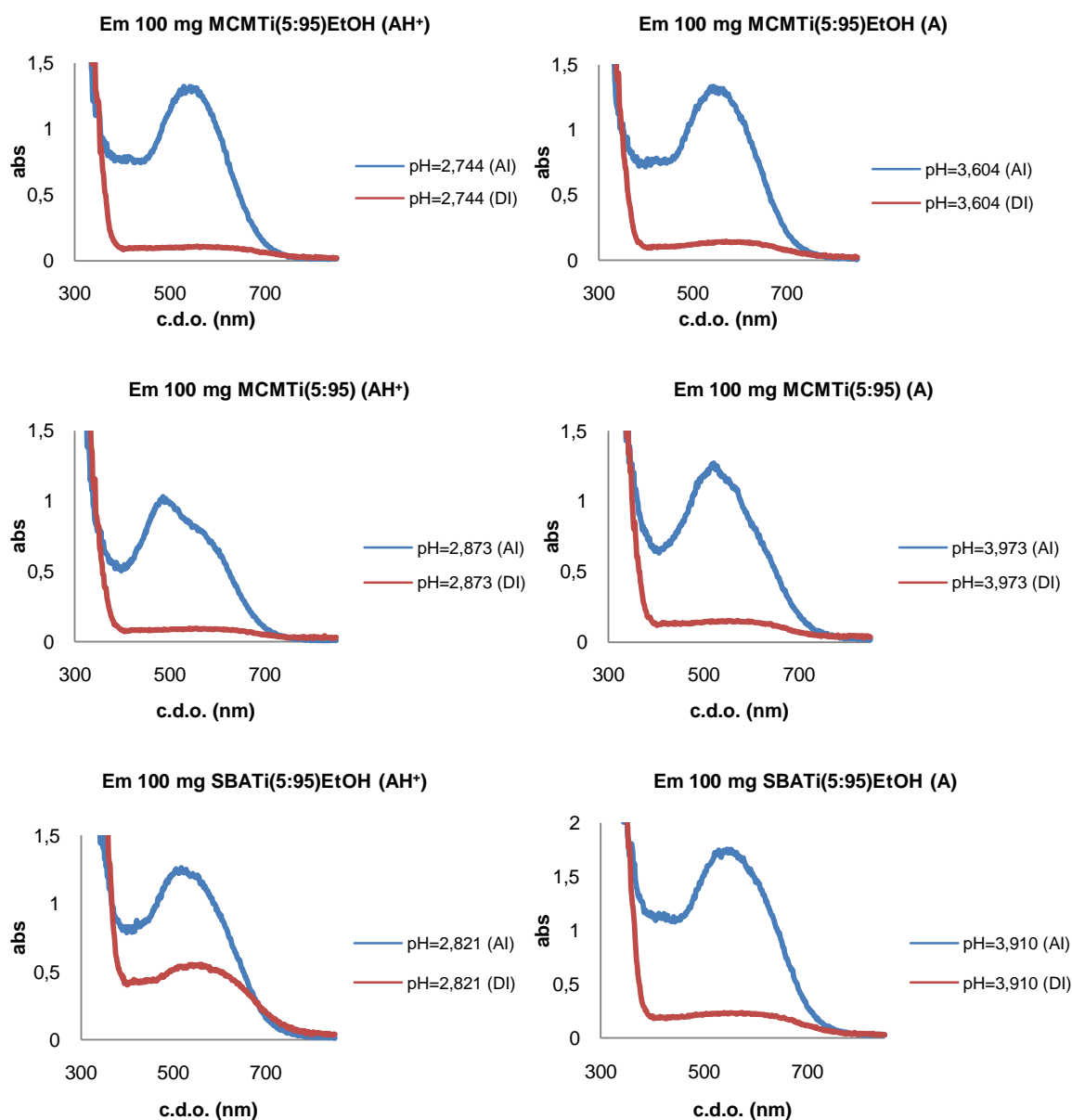


Figura 3.39 – Perclorato de 3',4'-dihidroxi-flavílio adsorvido na série de materiais sem nanopartículas de TiO₂.

Nos espectros representados na Figura 3.39, à excepção do corante adsorvido em 200 mg **SBA-15 (G)**, observa-se um aumento dos valores de absorção para os corantes após a irradiação. Este resultado pode dever-se a um ligeiro aumento da temperatura das amostras durante o ensaio de radiação (temperatura subiu desde aproximadamente 19°C até aos 26°C). De qualquer modo, através da observação visual das amostras, bem com dos espectros, verifica-se que o corante mantém a cor após a irradiação. Assim, o facto do corante se encontrar adsorvido nestas sílicas mesoporosas parece dar estabilidade ao mesmo, quando irradiado.

Apresentam-se na Figura 3.40 os espectros obtidos para todos materiais com nanopartículas de TiO₂.



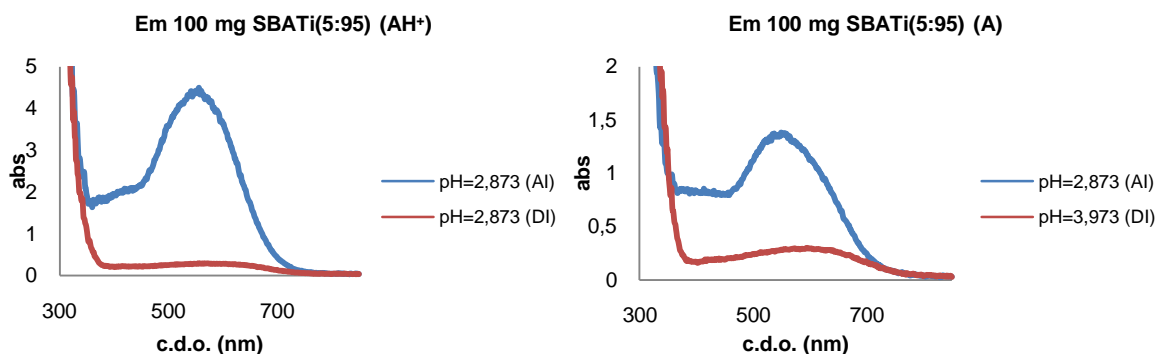


Figura 3.40 - Perclorato de 3',4'-dihidroxiavilium adsorvido na série de materiais com nanopartículas de TiO_2 .

Ao contrário do que se verificou para os materiais sem titânio, aqui todos os materiais apresentam a curva correspondente ao “pós irradiação” com uma diminuição significativa em relação à anterior ao ensaio. Nalguns casos observa-se mesmo o desaparecimento de flavílio do material. Deste modo, verifica-se que a irradiação provoca uma diminuição da absorvância do corante em todas as amostras (Figura 3.40), o que indica a ocorrência de uma fotodegradação do corante no interior do material mesoporoso, provavelmente fotocatalisada pelas nanopartículas de TiO_2 .

De facto, estes materiais com elevada área específica e com nanopartículas de titânio podem ser explorados como fotocatalisadores para degradação de materiais orgânicos^[20].

3.2.3.2 Cloreto de 7,8 – dihidroxiflavílio

Nas figuras 3.41 e 3.42, apresentam-se as imagens do antes e do depois da irradiação das amostras usadas neste ensaio. Na figura, a linha superior diz respeito ao aspecto das amostras antes das irradiação e a linha inferior ao depois.

Na Figura 3.41, são as amostras a pH≈2.

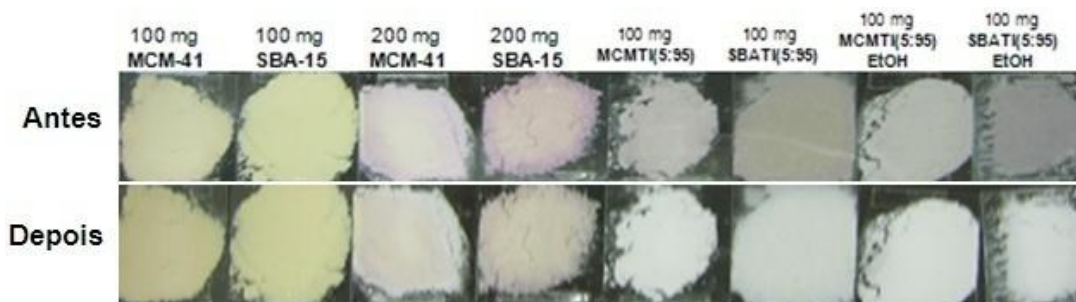


Figura 3.41 - Amostras de cloreto de 7,8 -dihidroxiflavílio (pH≈2) antes e depois da irradiação.

Na Figura 3.42 estão representadas as amostras de pH ≈4, adsorvidas nos diferentes materiais.

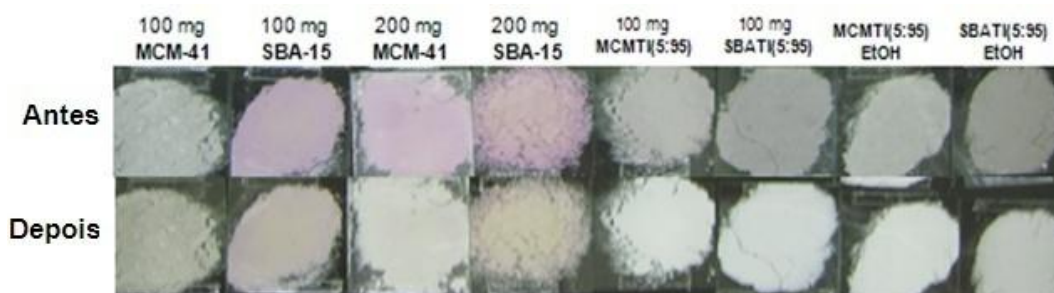


Figura 3.42 - Amostras de cloreto de 7,8 -dihidroxiflavílio (pH≈4) antes e depois da irradiação.

Pela observação das amostras, antes e depois da irradiação, verifica-se que estas “perderam” cor, sendo esta perda mais notória nos materiais com nanopartículas de TiO₂. Neste caso, as amostras que tinham um tom cinzento-escuro, ficaram com cor cinzento-claro, quase brancas. Também as amostras a pH≈4 adsorvidas no 100 mg de **SBA-15**, em 200 mg **MCM-41** e em 200 mg **SBA-15** que eram roxo claro, após irradiação apresentaram uma tonalidade cinzenta.

No fim das 6h foram traçados os espectros de reflectância de todas as amostras. Nos espectros que se apresentam na Figura 3.43 e Figura 3.44, a série de dados com cor de linha azul corresponde ao corante antes da irradiação (**AI**) e a vermelha corresponde ao mesmo após sofrer a irradiação durante 6h (**DI**).

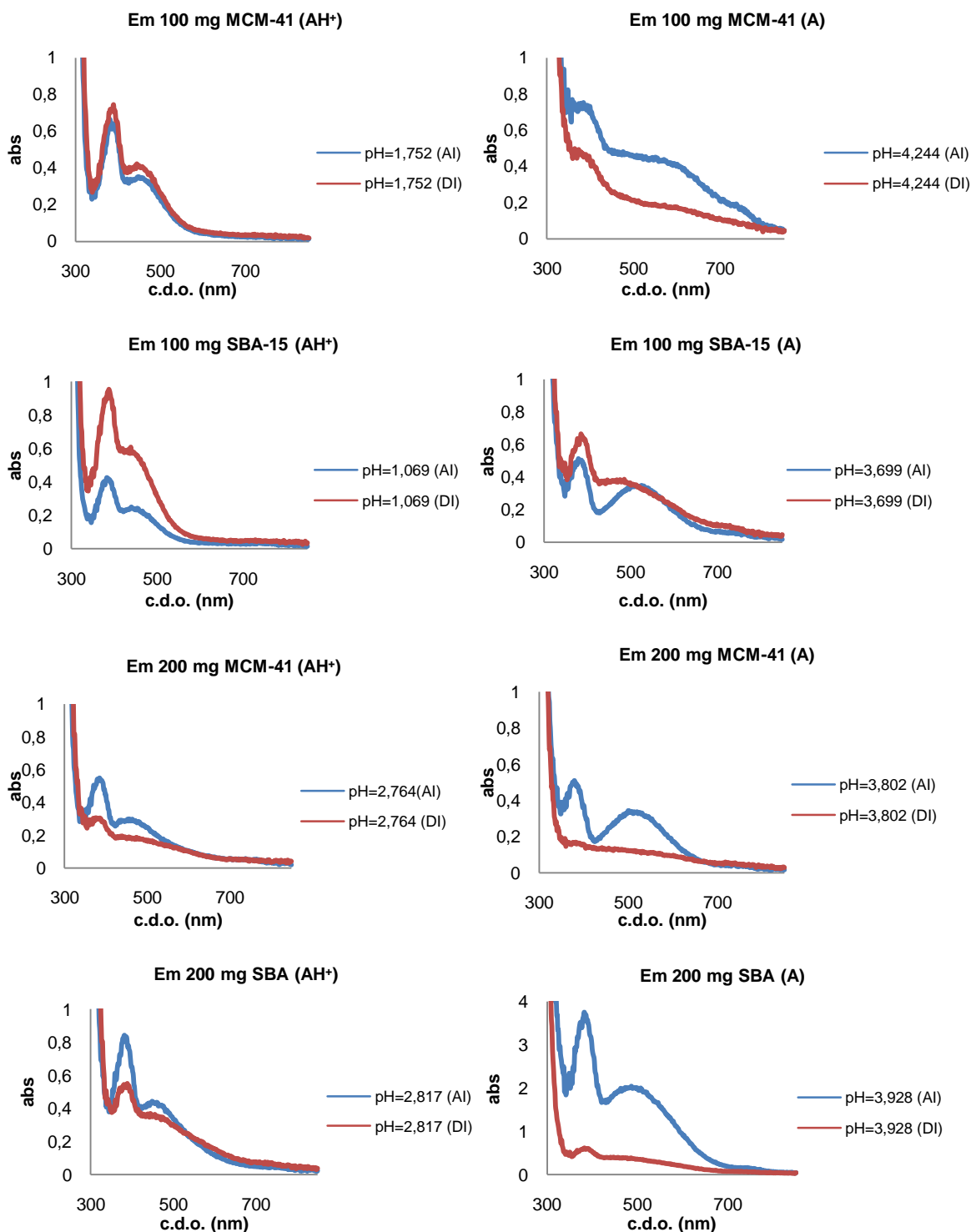


Figura 3.43 - Cloreto de 7,8 - dihidroxilavílio adsorvido na série de materiais sem nanopartículas de TiO_2 .

Após a irradiação, verifica-se, de um modo geral, diminuição nos valores de absorvância quer para os espectros correspondentes ao AH^+ quer para a **A**. Esta diminuição deve-se a uma eventual fotodegradação do corante adsorvido no material após a irradiação, reflectindo-se na perda de cor (Figura 3.42). No entanto, quando o corante está adsorvido

em 100 mg de **MCM-41** e de **SBA-15**, verifica-se um aumento da curva de absorção. Para o **SBA-15** o aumento é bastante acentuado e o pico de absorvância mantém-se no mesmo comprimento de onda após a irradiação. Este facto também foi observado nas amostras de perclorato de 3',4'- dihidroxiflavílio e poderá ter a mesma justificação, ou seja, poderá dever-se a algum erro associado ao modo como são obtidos os espectros.

Na Figura 3.44 apresentam-se os espectros de reflectância difusa para os materiais com nanopartículas de titânio.

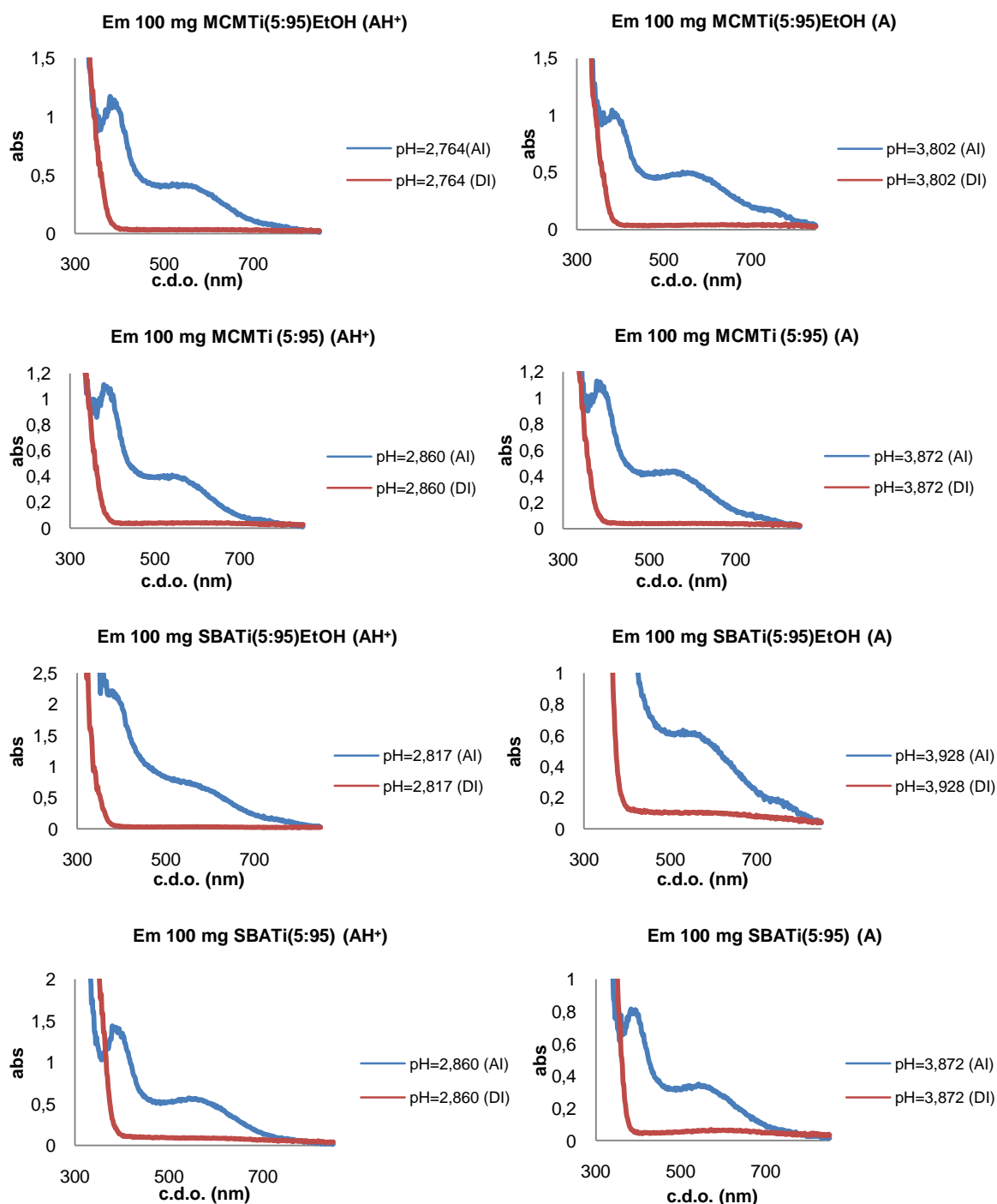


Figura 3.44 - Cloreto de 7,8 - dihidroxiflavílio adsorvido na série de materiais com nanopartículas de TiO₂.

Também para este corante, a espécie adsorvida nos materiais com nanopartículas de titânio foi completamente degradada com a irradiação, como se comprova pela observação dos espectros.

Para ambos os flavílios, quando adsorvidos nos materiais com nanopartículas de titânio, verifica-se uma fotodegradação completa do corante, reflectindo-se no desaparecimento da banda de absorção correspondente à espécie adsorvida. No entanto, de um modo geral, quando o corante está adsorvido nos materiais sem nanopartículas de TiO_2 , verifica-se uma permanência da cor nas amostras após o ensaio de irradiação. Este facto pode indicar que a adsorção de flavílios em sílicas mesoporosas confere ao corante estabilidade à luz.

4 Conclusões e Perspectivas Futuras

Neste trabalho foram sintetizadas uma série de sílicas mesoporosas do tipo **MCM-41** e **SBA-15**. Estas foram sintetizadas sem e com a incorporação de nanopartículas de TiO₂. Estes materiais foram utilizados para adsorver flavílios sintéticos.

Os materiais mesoporosos foram obtidos pelo método sol-gel. A caracterização foi realizada recorrendo às técnicas de: Difracção de Raios X, Isotérmicas de Adsorção de Azoto a 77 K e TEM. Estas técnicas permitiram concluir que os materiais obtidos possuem um arranjo hexagonal com uma estreita distribuição do tamanho de poros, elevada área específica e volume de poros elevado. Os materiais do tipo **SBA-15** apresentam um maior diâmetro de poro. Em termos das isotérmicas de adsorção, todos apresentam isotérmicas do **tipo IV**, características de sólidos mesoporos. Para os materiais do tipo **SBA-15**, verifica-se um efeito de histereses do tipo **H1** que está associada a sólidos com poros cilíndricos abertos nas extremidades.

Numa primeira abordagem, as nanopartículas foram incorporadas na proporção mássica TiO₂/TEOS de (50:50). Observou-se uma diminuição bastante acentuada no volume de poros e área específica do material o que poderá ser resultado de uma aglomeração de nanopartículas. Deste modo, a quantidade nanopartículas a incorporar foi optimizada de modo obter uma boa dispersão das mesmas na matriz, sem que estas alterassem a propriedades do material. A proporção de incorporação óptima de nanopartículas foi de (5:95) em peso (TiO₂:TEOS), uma vez que usando esta proporção os materiais não apresentam uma diminuição significativa nem do volume de poros nem da área específica. Numa tentativa de promover uma melhor dispersão das nanopartículas na matriz, estas foram dissolvidas em etanol. No entanto, os resultados obtidos para estes materiais não diferiram significativamente dos obtidos para os materiais nos quais as nanopartículas de TiO₂ foram adicionadas sem dissolução em etanol.

Estudou-se a influência da temperatura de calcinação (300°C, 400°C e 500°C) das nanopartículas de TiO₂ no material final. Verificou-se que o aumento da temperatura de calcinação favorece a cristalinidade das nanopartículas.

A adsorção dos corantes foi realizada nos seguintes materiais: **MCM-41**, **SBA-15**, **MCMTi(5:95)**, **MCMTi(5:95)EtOH**, **SBATi(5:95)** e **SBATi(5:95)EtOH**.

Os flavílios usados no presente trabalho foram o perclorato de 3',4'-dihidroxiavilíio e o cloreto de 7,8-dihidroxiavilíio. Realizaram-se três estudos de estabilidade: a variações de pH; térmico; à irradiação com luz visível.

No estudo de estabilidade a variações de pH, pretende-se observar a distribuição das espécies em solução para uma gama de valores de pH entre 1 e 5. A pH muito ácido a espécie mais estável é o catião flavílio (AH⁺), com absorvância máxima a 463 nm para o perclorato de 3',4'-dihidroxiavílio e 382 nm para o cloreto de 7,8-dihidroxiavílio. À medida que aumenta o pH, verifica-se uma diminuição desta banda e o aparecimento de uma outra a valores de comprimento de onda mais elevados (entre os 500 e 530nm, para ambos os corante), correspondente à base quinoidal (A). Verifica-se que os flavílios apresentam equilíbrios nas cavidades do material mesoporoso, correspondentes aos observados em solução.

Recorrendo à Lei de *Lambert-Beer* determinaram-se as quantidades de flavílio adsorvidos nos diferentes materiais. Verificou-se em todas as situações que a adsorção foi mais eficiente para os flavílios adsorvido sob a forma de base quinoidal. A maior adsorção verifica-se para os materiais com nanopartículas de TiO₂ devido à complexação do grupo catecol presente na base quinoidal com o titânio presente na matriz mesoporosa. De todos os materiais estudados, o **SBATi(5:95)** é o que revela maior capacidade de adsorção do corante.

O estudo térmico sugere a intensificação da cor das amostras com o aumento da temperatura até aos 70°C, ao longo de 7 dias. Não se verificam alterações significativas na forma das curvas de absorção, pelo que o flavílio mantém a sua forma, com o aumento da temperatura.

Por fim, no estudo de irradiação das amostras com luz UV-Vis durante 6h, observou-se uma fotodegradação do corante adsorvido, para os materiais adsorventes com nanopartículas de titânio. Para as sílicas mesoporosas sem nanopartículas de TiO₂, os espectros de reflectância obtidos para estas amostras não foram conclusivos, porém pela observação visual das mesmas verifica-se, de um modo geral, que a cor se mantém após o ensaio.

Perspectivas Futuras

No seguimento deste trabalho, seria interessante caracterizar a agregação de flavílios e como possível causa da mudança de cor/espectro após aquecimento.

Uma continuação interessante deste trabalho seria aplicação destes corantes adsorvidos nas sílicas mesoporosas com nanopartículas de TiO_2 em células solares.

Outras perspectivas interessantes seriam estudar as potencialidades fotoquímicas destes materiais e explorar a fotocatalise dos materiais com nanopartículas de TiO_2 .

5 Bibliografia

- [1] Machado, I., Estudos de Reflectância Difusa da Fotoquímica de Cetonas e Tiocetonas em superfícies e nanocavidades, IST, 2006;
- [2] Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl.Chem.* 57 (1985) 603-619;
- [3] Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, J.S. *Nature* 359 (1992) 710;
- [4] Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.E.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schlenker, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834;
- [5] Zhang, W., Pauly, T.R., Pinnavaia T.J., *Chem. Mater.* 9 (1997) 2491-2498;
- [6] Naik, B.; Ghosh, N.N. A Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials, *Recent Patents on Nanotechnology* 2009, 3, 213-224;
- [7] Addamo, M.; Augugliaro, V.; Di Paola, A.; López, E.G.; Loddo, V.; Marci, G.; Molinari, R.; Palmissano, L.; Schiavello, M. Preparation Characterization and Photoactivity of Polycrystalline Nanostructured TiO₂. *J.Phys. Chem.B* 2004, 108, 3303-3310.
- [8] Hoffman, F.; Cornelius M.; Morell, J.; Fröba, M. Silica-Based Mesoporous Organic – Inorganic Hybrid Materials, *Angew. Chem. Int. Ed* 2006, 45, 3216-3251;
- [9] McCullen, S.B. ;Vartuli, J.C.; Kresge, C.T.; Roth, W.J.; Beck, J.S.; Schmitt, K.D.; Leonowicz, M.E.; Schlenker, J.L.; Shih, S.S.; Lutner, J.D. A new family of mesoporous molecular sieves. 1995;
- [10] Araújo, R.S.; Costa, F.S.; Maia, D.A.S.; Sant’Ana, H.B.; Cavalcante Jr, C.L. Synthesis and characterization of Al- and Ti-MCM-41 materials: application to oxidation of anthracene. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 2007, Vol.24, No. 01, 135-141;
- [11] McEleney, K.A. Organically functionalized mesoporous silica as a support for synthesis and catalysis, Queen’s University, 2009;
- [12] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science*, 1998, 279, 548;

- [13] D. Y. Zhao, Q. S. Huo, J. L. Feng, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 6024;
- [14] Zhao, D et al. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science* 279, 548 (1998);
- [15] Naik, B.; Ghosh, N. N., A Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials, *Nanotechnology* 2009, 3, 213-224;
- [16] Fahn, Y.; Su, A.C.; Shen, P. Towerlike SBA-15: Base and (10)-Specific Coalescence of a Silicate-Encased Hexagonal Mesophase Tailored by Nonionic Triblock Copolymers, *Langmuir* 2005, 21, 431-436;
- [17] D. Desplandier-Giscard, A. Galarneau, F. Di Renzo and F. Fajula, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2001, 135, 205;
- [19] Figueiredo, J.L. e Ribeiro, F.R., *Catálise Heterogênea*, 2^o Edição. 2007, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian;
- [20] Alvaro, M.; Aprile, C.; Benitez, M.; Carbonell, E.; Garcia, H., Photocatalytic Activity of Structured Mesoporous TiO₂ Materials, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 6661-6665;
- [21] Thompson, T.L.; Yates, Jr. Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO₂ New Photochemical Processes, *Chem. Rev.* 2006, 106, 4428-4453
- [22] Chen, Y.; Lin, H.Y., Characteristics of Ti-MCM-41 and its Catalytic Properties in Oxidation of Benzene, *Journal of Porous Materials* 9: 175–184, 2002;
- [23] Han, L., *Synthesis and Characterization of Functionalized Silica Mesoporous Crystals*, Stockholm University, 2010;
- [24] Roque, A.L. *Dispositivos Moleculares com Base em Sistemas Fotocrômicos*, FCT-UNL, 2001, Lisboa.
- [25] Kohono, Y.; Shibata, Y.; Oyaizu, N.; Yoda, K.; Shibata, M.; Matsushima. Stabilization of flavylum dye by incorporation into the pore of protonated zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials* 114 (2008) 373–379
- [26] Kohno, Y.; Senga, M.; Shibata, M.; Yoda, K.; Matsushima, R.; Tomita, Y.; Maeda, Y.; Kobayashi, K. Stabilization of flavylum dye by incorporation into Fe-containing mesoporous silicate, *Microporous and Mesoporous Materials* 141 (2011) 77–80;
- [27] Kohno, Y.; Tsubota, S.; Shibata, Y.; Nozawa, K.; Yoda, K.; Shibata, M.; Matsushima, R. Enhancement of the photostability of flavylum dye adsorbed on mesoporous silicate, *Microporous and Mesoporous Materials* 116 (2008) 70–76;

- [28] Gao, L.; Wang, Y.; Wang, L.; Huang, L.; Shi, L.; Fan, X.; Zou, Z.; Yu, T.; Zhu, M.; Li, Z. A Novel Zn²⁺- Sensitive Fluorescent Chemosensor Assembled Within Aminopropyl – Functionalized Mesoporous SBA-15. *Inorg. Chem.* 2006, 45 6844-6850;
- [29] Lima, J., Obtenção de Sílicas Mesoporosas SBA-15 e SBA-16 com Poros Grandes, UFC, 2010;
- [30] Zhao, S.X.; Lu, G.Q.; Millar, J.G. Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 2075-2090;
- [31] Huang, C.; Chang, K.P.; Ou, H.D.; Chiang, C.; Wang, C.F., Adsorption of cationic dyes into mesoporous silica, *Microporous and Mesoporous Materials* 141 (2011) 102–109;
- [32] Cherepy, J.N.; Smestad, P.G.; Grätzel, M.; Zhang, Z.J.; Ultrafast Electron Injection: Implications for a Photoelectrochemical Cell Utilizing an Anthocyanin Dye-Sensitized TiO₂ Nanocrystalline Electrode, *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 9342-9351;
- [33] Mataga, N.; Kubota, T., *Molecular Interactions and Electronic Spectra*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1970;

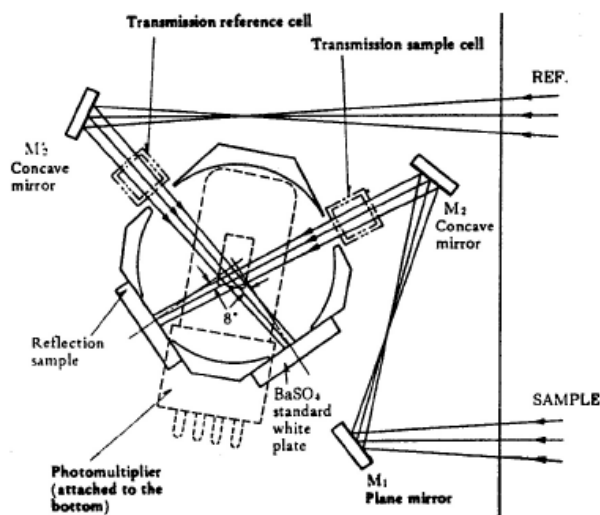
6 Anexos

ANEXO A

✓ Reprodutibilidades dos resultados

Alguns resultados obtidos no decorrer dos estudos de adsorção dos corantes foram os esperados, nomeadamente no estudo de irradiação, como tal foi testada a reprodutibilidade dos resultados.

O espectrofotômetro usado, na obtenção dos espectros de reflectância difusa foi o *SHIMADZU UV-2501 PC*, equipado com esfera integradora. O sistema óptico apresenta-se na figura que se segue:



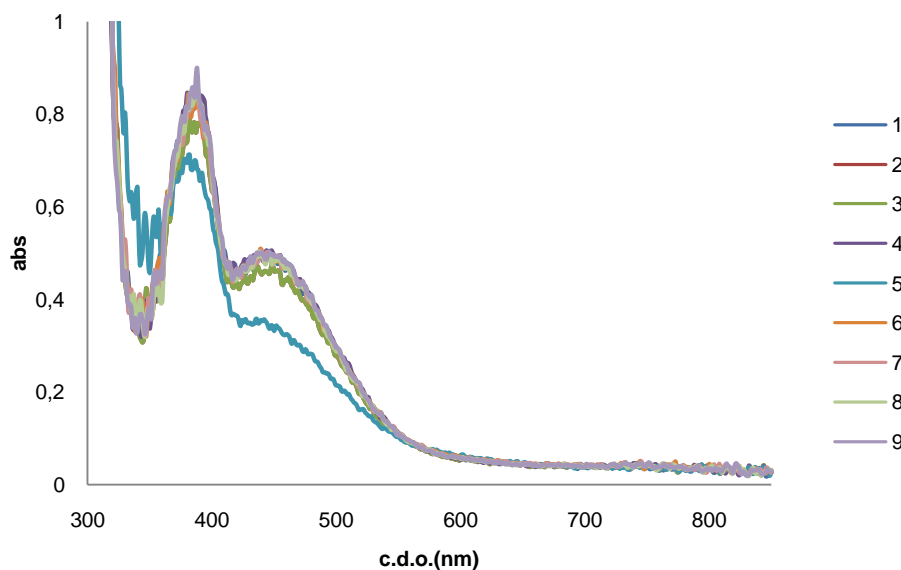
A linha de base é traçada com BaSO_4 . Como neste trabalho, as quantidades de amostra obtidas não eram suficientes para preencher o porta-amostras foi usado um sistema de lamelas. Neste sistema, as amostras são colocadas entre duas lamelas e posteriormente coladas numa cartolina com a forma do suporte que é por fim colocado no dispositivo, sempre com a atenção de centrar a lamela com o orifício por onde entra o feixe.

Devido às discrepâncias obtidas em alguns espectros de reflectância difusa, foi feito um ensaio, no qual se traçaram os espectros de uma mesma amostra, que à vista parece homogênea.

Foram traçados 9 espectros, durante os quais se variou o posicionamento da lamela no suporte, foi desligado o aparelho e voltou-se a ligar para novamente traçar os espectros.

Foi usada a amostra de cloreto de 7,8-dihidroxiavílio a pH≈2 adsorvida em 100 mg de **SBA-15**.

Os resultados obtidos encontram-se agrupados no gráfico que se segue.



Observa-se que as curvas nem sempre são coincidentes, há sempre uma pequena alteração, e uma vez que se trata sempre da mesma amostra estas deveriam sê-lo. Como tal, estas diferenças podem ser explicadas por uma não uniformidade da amostra no suporte e por isso o feixe de radiação pode incidir em zonas não uniformes da amostra irá produzir espectros com estas diferenças. Assim, algumas diferenças apresentadas nos espectros de absorção deste trabalho podem ser justificadas por esta razão.

No decorrer de um trabalho futuro, a obtenção dos espectros de reflectância deverá ser otimizada.